RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 *ottobre* 1909.

Fisica. — *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico.* Nota dal Socio A. Righi.

1. In una precedente Nota avente questo stesso titolo e pubblicata or sono alcuni mesi (1), ho cercato di mostrare come il campo magnetico, rendendo minore la massima distanza alla quale può portarsi l'elettrone dal ione positivo intorno al quale si muove, valga a conferire qualche stabilità al sistema da essi costituito, ciò che è la premessa fondamentale della teoria da me proposta per render conto della natura dei così detti *raggi magnetici*. Ho cercato recentemente di acquistare delle più precise nozioni intorno alla traiettoria dell'elettrone, sempre in vista del medesimo scopo, e qui espongo sommariamente quanto ho potuto ricavare da questi nuovi tentativi, riservando ad altra pubblicazione una esposizione completa.

2. Dalle equazioni del moto:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{hx}{r^3} - k\frac{dy}{dt} \quad , \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{hy}{r^3} + k\frac{dx}{dt} \, ,$$

nelle quali figura la quantità k, che è proporzionale all'intensità del campo magnetico, trassi con una prima integrazione le due seguenti:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k}{2} + \frac{a}{r^2} \quad , \quad \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{2h}{r} - b - r^2\left(\frac{k}{2} + \frac{a}{r^2}\right)^2 \, ,$$

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, 21 dicembre 1908.

nelle quali entrano le coordinate polari θ , r in luogo delle cartesiane x , y; e cioè si ha $x = r\cos\theta$, $y = r\,\mathrm{sen}\,\theta$, mentre a e b sono le costanti introdotte dall'integrazione, ed il cui valore è:

$$a = r_0 v_0 - \frac{k}{2} r_0^2 \quad , \quad b = \frac{2h}{r_0} - u_0^2 - v_0^2 ,$$

essendo r_0 il valore di r per l'istante $t = 0$, ed essendo u_0 , v_0 le componenti secondo r_0 e perpendicolarmente ad r_0 della velocità dell'elettrone sempre per l'istante $t = 0$.

Nella citata Nota mi limitai ad un confronto fra la traiettoria effettivamente percorsa dall'elettrone, e la traiettoria che percorrerebbe senza campo magnetico, attribuendo nei due casi alle costanti a e b gli stessi valori, e ciò per rimanere indipendente dall'istante in cui il campo stesso entra in giuoco. Ora invece farò l'analogo confronto per uguali valori iniziali.

In altre parole supporrò, che il campo magnetico (sempre normale al piano in cui si trovano il ione positivo fisso e l'elettrone negativo mobile) venga improvvisamente creato, allorchè l'elettrone occupa una determinata posizione sull'orbita ellittica che esso, come un pianeta attorno al sole, descrive attorno al ione.

È evidente che, mentre è inutile sostituire nelle formole a b il suo valore scritto più sopra, è necessario invece fare simile sostituzione per la costante a, per la ragione che essa dipende da k. Scriveremo quindi:

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d\theta}{dt} = \dfrac{k}{2}\cdot\dfrac{r^2 - r_0^2}{r^2} + \dfrac{r_0 v_0}{r^2} , \\ \dfrac{dt}{dr} = \pm \dfrac{r}{\sqrt{2hr - r_0^2 v_0^2 - br^2 - k r_0 v_0 (r^2 - r_0^2) - \frac{1}{4} k^2 (r^2 - r_0^2)^2}} , \end{cases}$$

come pure

$$(2)\qquad \frac{d\theta}{dr} = \pm \frac{\frac{1}{2} k(r^2 - r_0^2) + r_0 u_0}{r\sqrt{\text{radicale precedente}}} .$$

Integrando quest'ultima si avrà l'equazione in coordinate polari della traiettoria.

3. Questa integrazione non presenta difficoltà se si ammette che il campo magnetico abbia piccola intensità. Ponendo, per brevità di scrittura:

$$(3)\qquad \mathrm{P}^2 = - r_0^2 v_0^2 + 2hr - br^2 ,$$

e trascurando nello sviluppo in serie le potenze di k superiori alla prima (ciò che richiede che sia $\mathrm{P} > 0$, il che non sarebbe se l'orbita originale fosse circolare), l'equazione da integrare diviene:

$$(4)\qquad \frac{d\theta}{dt} = \pm \left\{ \frac{r_0 v_0}{r\mathrm{P}} + \frac{k(r^2 - r_0^2)}{2r\mathrm{P}} + \frac{k r_0^2 v_0^2 (r^2 - r_0^2)}{2r\mathrm{P}^3} \right\} .$$

L'integrazione non presenta difficoltà essendo ben noto il valore di $\int \frac{r^m\,dr}{\mathrm{P}^{(n+\frac{1}{2})}}$, ove m ed n sono numeri interi.

Il risultato a cui si perviene è il seguente:

$$\theta = \pm \left\{ \text{arc sen} \frac{hr - r_0^2 v_0^2}{r\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} + \frac{hk}{2b^{\frac{3}{2}}} \text{arc sen} \frac{br - h}{\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} \right. \tag{5}$$
$$\left. - \frac{k\mathrm{P}}{2b} + \frac{kr_0^2 v_0^2 (hr - r_0^2 v_0^2) - kr_0^2 (bhr - 2h^2 + br_0^2 v_0^2)}{2(h^2 - br_0^2 v_0^2)\,\mathrm{P}} \right\} + c\,,$$

ove con c si è rappresentata la costante introdotta dalla integrazione.

Per mettere utilmente a confronto la traiettoria rappresentata da questa equazione, coll'orbita ellittica, che l'elettrone continuerebbe a percorrere se il campo magnetico non venisse creato, giova considerare da prima quest'ultima separatamente. La sua equazione si può desumere dalla (5) supponendovi $k = 0$, ed è perciò:

$$\theta = \pm \text{arc sen} \frac{hr - r_0^2 v_0^2}{r\sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}} + c\,.$$

È facile riconoscere che, dicendo A il semiasse maggiore e B il minore, si ha $\mathrm{A} = \frac{h}{b}$, $\mathrm{B} = \frac{r_0 v_0}{\sqrt{b}}$. Infatti, per $k = 0$, la (4) dà $\frac{dr}{d\theta} = \frac{r\mathrm{P}}{r_0 v_0}$, e perciò l'equazione $\mathrm{P} = 0$ fornirà i valori di r massimo e minimo. Si trova:

$$r_{mass.} = \frac{h + \sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}}{b} \quad , \quad r_{min.} = \frac{h - \sqrt{h^2 - br_0^2 v_0^2}}{b}\,;$$

e siccome nell'ellisse $r_{mass.} = \mathrm{A} + \sqrt{\mathrm{A}^2 - \mathrm{B}^2}$, $r_{min.} = \mathrm{A} - \sqrt{\mathrm{A}^2 - \mathrm{B}^2}$, si possono eguagliare le corrispondenti espressioni dei due r, con che si ricavano appunto i valori scritti di A e B.

Per acquistare una chiara idea delle due traiettorie, e cioè dell'ellisse e della traiettoria incognita, si potrebbe, come si usa in circostanze simili a questa, attribuire alle quantità che entrano nelle formole i loro valori numerici noti o verosimili. Così per h e k si assumerebbero certi valori, in base al valore supposto noto del campo magnetico ed ai valori presuntivi delle cariche $-e$ e $+e$ dell'elettrone e del ione, come pure in base alle presunte dimensioni atomiche e molecolari; e similmente per r_0 e v_0. Si arriverebbe così ad una determinazione in giusta scala delle due traiettorie.

Ma è evidente, che la scala alla quale le due curve sono rappresentate ha, nella questione attuale, poca importanza. Per tale motivo ho battuto una via diversa, col vantaggio di poter fare a meno d'ogni elucubrazione sui valori assoluti da attribuire alle varie quantità.

4. Si ponga nella (5) $h = Ab$, $r_0 v_0 = B\sqrt{b}$, $k = 2\alpha\sqrt{b}$, ove α è una nuova quantità proporzionale all'intensità del campo. Si ottiene:

$$\theta = \pm\left\{\text{arc sen}\frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha R\right\} + c, \tag{6}$$

posto per brevità:

$$R = \text{arc sen}\frac{r - A}{\sqrt{A^2 - B^2}} - \sqrt{-B^2 + 2Ar - r^2} + \\ + \frac{B^2(Ar - B^2) - r_0^2(Ar - 2A^2 + B^2)}{(A^2 - B^2)\sqrt{-B^2 + 2Ar - r^2}}.$$

Come si vede, basterà dare ad A e B valori determinati, e cioè scegliere una ellisse a piacere, poi attribuire ad α ogni valore desiderato, perchè si possano, mediante la (6), calcolare delle coppie di valori di θ ed r, e costruire così la traiettoria incognita punto per punto.

Occorre per altro determinare dapprima la costante c.

Se θ_0 ed r_0 sono i valori iniziali di θ ed r, quelli cioè relativi all'istante $t = 0$ in cui si crea il campo, la (6) diverrà:

$$\theta - \theta_0 = \pm\left\{\text{arc sen}\frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} - \text{arc sen}\frac{Ar_0 - B^2}{r_0\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0)\right\},$$

essendo R_0 ciò che diviene R quando si muta r in r_0.

È necessario inoltre fissare l'origine degli angoli θ rispetto agli assi dell'ellisse. Mentre l'origine per le r è in uno dei fuochi, assumeremo come asse di partenza per la misura delle θ la retta che va da quel fuoco al punto più vicino dell'ellisse. Deve perciò aversi $r = A - \sqrt{A^2 - B^2}$ per $\theta = 0$, $\alpha = 0$, e la (6) diviene:

$$\theta = \mp\,\text{arc sen}(-1) \pm\left\{\text{arc sen}\frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0)\right\}.$$

In causa del doppio segno, non che della circostanza che esistono in generale due archi compresi fra 0° e 360° che hanno il medesimo seno, l'equazione dà naturalmente quattro valori di θ per ogni valore di r; ma stabilita la posizione dell'ellisse, si è in grado di scartare i due valori superflui, che condurrebbero ad una seconda curva simmetrica alla traiettoria cercata rispetto all'origine.

I valori utili sono quelli dati da:

$$\theta = 90° + \left[\text{arc sen}\frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0)\right], \\ \theta = 270° - \left[\text{arc sen}\frac{Ar - B^2}{r\sqrt{A^2 - B^2}} + \alpha(R - R_0)\right]. \tag{7}$$

Se non che resta ancora incerto, nella espressione di R, il valore da darsi all'arco il cui seno è $\frac{r-A}{\sqrt{A^2-B^2}}$; ma si toglie tale incertezza colla considerazione della seconda delle equazioni (1), la quale integrata sempre per k piccolo, diviene:

$$(8) \qquad \sqrt{b}.t = \pm\left\{A(1-3\alpha B)\ \text{arc sen}\ \frac{r-A}{\sqrt{A^2-B^2}} + Q\right\} + c,$$

ove con Q si rappresenta per brevità una certa espressione contenente A, B, r, r_0 ed α, e con c la costante d'integrazione. Occorre infatti fare in modo che t risulti positivo e crescente in modo continuo.

Introducendo nelle (7) valori numerici scelti a piacere per A, B, r_0 ed α, ho potuto costruire in casi speciali, insieme all'ellisse di semiassi A e B, anche la traiettoria dell'elettrone quando è sotto l'azione del campo magnetico. Essa presenta una forma generalmente simile a quella della traiettoria della particella vibrante, con cui si rende conto del fenomeno di Zeeman.

5. Sempre colla restrizione che sia lecito trascurare le potenze di k superiori alla prima si dimostrano facilmente alcune altre proprietà della traiettoria.

a) Ponendo $\frac{dr}{dt} = 0$ restano determinati il valore massimo ed il valore minimo di r, e si trova:

$$r(1+\alpha B) = A \pm \sqrt{A^2 - B^2 + \alpha B(r_0^2 - B^2 + \alpha B r_0^2)}\ .$$

È facile riconoscere che il massimo di r (segno superiore) è minore di $A + \sqrt{A^2 - B^2}$, cioè dal massimo di r per $\alpha = 0$, o tutt'al più gli è eguale in un caso particolare, e così pure che il minimo di r (segno inferiore) è minore di $A - \sqrt{A^2 - B^2}$, che è il minimo di r per $\alpha = 0$, o al più può essere eguale a tale valore. Questa proprietà insieme a quella accennata alla fine del precedente paragrafo, mette in evidenza il fatto essenziale, che l'elettrone per effetto del campo magnetico è meno facilmente esposto ad essere sottratto al dominio del ione positivo.

I due valori precedenti di r, cioè il suo massimo ed il suo minimo, riescono utili nella costruzione grafica della traiettoria, perchè nè essi nè i punti ad essi vicini sarebbero correttamente forniti dalle (7), non essendo lecito attribuire ad r in tali equazioni valori tali da rendere troppo prossimo a zero la quantità $-B^2 + 2Ar - r^2$.

b) Dicendo T il tempo impiegato dal raggio vettore che va all'elettrone mobile perchè, dopo aver fatto un intero giro riacquisti il valore ini-

ziale, T_0 l'analogo nel caso di $\alpha = 0$, la (8) dà:

$$T = T_0(1 - 3\alpha B) = T_0\left(1 - \frac{3kr_0v_0}{2b}\right).$$

Se ne deduce che il campo accelera la rivoluzione dell'elettrone attorno al ione; e naturalmente la ritarderebbe qualora la direzione del campo, o il senso di rivoluzione dell'elettrone, fossero invertiti.

Matematica. — *Sull'integrazione per parti.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Corrispondente C. ARZELÀ.

Ci proponiamo, qui, di dare una formola d'integrazione per parti per le funzioni di due variabili. Dette $f(xy)$, $\varphi(xy)$ due funzioni date in un campo A, misurabile superficialmente, ed ivi superficialmente integrabili (nel senzo di Lebesgue); ed indicati con $F(xy)$, $\Phi(xy)$, i loro integrali indefiniti, dimostreremo che vale la formola

$$\iint F(xy)\,\varphi(xy)\,dx\,dy = \int F(x,y)\left(\int \varphi(xy)\,dy\right)dx - \int \Phi(xy)\left(\int f(xy)\,dx\right)dy + \iint f(xy)\,\Phi(xy)\,dx\,dy$$

$$= \int F(xy)\left(\int \varphi(xy)\,dx\right)dy - \int \Phi(xy)\left(\int f(xy)\,dy\right)dx + \iint f(xy)\,\Phi(xy)\,dx\,dy\,.$$

A tal uopo premetteremo due proporzioni ausiliari.

1. Senza ledere in alcun modo la generalità della questione che vogliamo trattare, possiamo supporre che il campo A, in cui si considerano date le funzioni, sia il rettangolo R determinato dalle rette $x = a$, $x = b$, $(a < b)$, $y = c$, $y = d$, $(c < d)$. Per ridurci ad un simile campo, basta in ogni caso scegliere a, b, c, d, in modo che R contenga A, e porre uguale a zero le funzioni date nei punti di R esterni ad A.

Ciò premesso, dimostriamo che

una funzione $f(xy)$ misurabile superficialmente in R, *non negativa, e tale che esista*

$$\int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy\,,$$

è integrabile superficialmente in R. *Da ciò segue*

$$(1) \qquad \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy = \int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy = \int_c^y dy \int_a^x f(xy)\,dx \quad (^1).$$

Consideriamo, a tale scopo, una successione

$$l_1 , l_2 , \ldots , l_n , \ldots$$

di numeri positivi, crescenti e tendenti all'infinito, ed indichiamo con $f_n(xy)$ la funzione che è uguale a $f(xy)$ in tutti i punti di R in cui è $f(xy) \leq l_n$, ed uguale a zero altrove. La $f_n(xy)$ risulta, così, limitata, misurabile ed integrabile in R, e non negativa. Inoltre, per definizione d'integrale, è

$$\lim_{n=\infty} \int_c^y f_n(xy)\,dy = \int_c^y f(xy)\,dy .$$

Siccome, poi, l'integrale $\int_c^y f_n(xy)\,dy$ è una funzione positiva, non decrescente al crescere di n, ed esiste, per ipotesi, l'integrale

$$\int_a^x dx \left(\lim_{n=\infty} \int_c^y f_n(xy)\,dy \right) = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy ,$$

esiste il limite

$$\lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy$$

ed è

$$(2) \qquad \lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy .$$

Infatti, dall'essere sempre $f_n(xy) \leq l_n$, risulta (²) l'esistenza di

$$\int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy .$$

Dall'essere, poi, $f_n(xy) \leq f(xy)$, risulta

$$\int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy \leq \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy .$$

Poichè il primo membro di questa disuguaglianza non decresce al crescere di n, risulta che ne esiste il limite per $n = \infty$, e quindi — per un

(¹) Con $\int_a^{x_1} \int_c^{y_1} f(xy)\,dx\,dy$, o $\int_c^{y_1} \int_a^{x_1} f(xy)\,dx\,dy$, indico l'integrale superficiale di $f(xy)$ esteso al rettangolo determinato dalle rette $x = a$, $x = x_1$, $y = c$, $y = y_1$.

(²) Vedi G. Fubini, *Sugli integrali multipli*. Rend. R. Acc. dei Lincei, 1907).

noto teorema di B. Levi [1] *sull'integrazione per serie* (applicato alla successione di funzione $\int_c^y f_1(xy)\,dy$, $\int_c^y f_2(xy)\,dy$, ...) — che è vera la (2). Ma, essendo $f_n(xy)$ superficialmente integrabile, è [2]

$$\int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy,$$

e quindi

$$\lim_{n=\infty} \int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \lim_{n=\infty} \int_a^x dx \int_c^y f_n(xy)\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy.$$

Ciò vuol dire — per la definizione stessa d'integrale — che esiste l'integrale superficiale di $f(xy)$, e che è

$$\int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy = \lim_{n=\infty} \int_a^x \int_c^y f_n(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y f(xy)\,dy.$$

Dalla proposizione del Fubini, già usata, risulta, allora, completamente dimostrata la (1).

Da quanto precede si deduce anche che *una funzione* $f(xy)$ *misurabile superficialmente, e tale che esista*

$$\int_a^x dx \int_c^y |f(xy)|\,dy,$$

è integrabile superficialmente, e per essa vale la (1).

2. Se $f(xy)$ è integrabile superficialmente, esiste [3] — eccettuato al più i valori di y di un insieme di misura nulla — l'integrale lineare $\int_a^x f(xy)\,dx$. Quest'integrale sarà una funzione superficialmente integrabile? Dimostreremo che sì, e precisamente che

se $f(xy)$ *è una funzione integrabile superficialmente, la funzione uguale a* $\int_a^x f(xy)\,dx$ *nei punti ove quest'integrale lineare esiste, e nulla altrove, è superficialmente integrabile.*

(1) Rendic. Istituto Lombardo, 1906.
(2) Fubini, loc. cit.
(3) Fubini, loc. cit.

Consideriamo, dapprima, il caso delle funzioni limitate ($|f(xy)| < M$). Ponendo

$$F(x, y) = \int_a^x \int_c^y f(xy)\, dx\, dy$$

$$DF(x, y) = \lim_{u=+0} \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u f(x + u_1, y + u_2)\, du_1\, du_2 =$$

$$= \lim_{u=+0} \frac{F(x + u_1, y + u) - F(x + u, y) - F(x, y + u) + F(xy)}{u^2},$$

si ha [1]

$$DF(x, y) = f(xy)$$

in tutti i punti di R, eccettuati al più quelli di un insieme di misura superficiale nulla. Ricordiamo, ora, che i punti di un insieme di misura superficiale nulla possono formare, sulle rette $y = \overline{y}$, insiemi di misura lineare non nulla solo per un gruppo di valori di $\overline{y}$ di misura (lineare) nulla. Da ciò segue che — eccettuati i valori di $\overline{y}$ di un insieme lineare J di misura nulla — sulla retta $y = \overline{y}$, $DF(x, y)$ e $f(x, y)$ differiscono solo nei punti di un insieme di misura lineare nulla; e quindi che su tale retta è

$$\int_a^x DF(x, y)\, dx = \int_a^x f(xy)\, dx .$$

Questi due integrali costituiscono due funzioni le quali differiscono, per quanto precede, solo dalle rette $y = \overline{y}$ dell'insieme J, vale a dire, solo nei punti di un insieme di misura superficiale nulla. Ne segue che, se la prima delle due funzioni dette è superficialmente misurabile, tale è anche la seconda.

Ora, dalla sua stessa definizione, $DF(x, y)$ risulta funzione limite di funzioni continue; ed avendosi

$$\left| \frac{F(x + u, y + u) - F(x + u, y) - F(x, y + u) + F(xy)}{u^2} \right|$$

$$= \left| \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u f(x + u_1, y + u_2)\, du_1\, du_2 \right|$$

$$\leq \frac{1}{u^2} \int_0^u \int_0^u |f(x + u_1, y + u_2)|\, du_1\, du_2 < M ,$$

per un noto teorema sull'integrazione per serie, si ha

$$\int_a^x DF(xy)\, dx = \lim_{u=+0} \frac{1}{u^2} \int_a^x \{F(x + u, y + u) - F(x + u, y)$$

$$- F(x, y + u) + F(xy)\}\, dx .$$

[1] G. Vitali, *Sui gruppi di punti e sulle funzioni di variabili reali*, Atti R. Accademia di Torino, 1907-08 (§ 4 e 5).

Dunque $\int_a^x \mathrm{DF}(xy)\,dx$, come funzione limite di funzioni continue (rispetto all'insieme delle variabili x, y), è misurabile superficialmente. Tale, perciò, è anche $\int_a^x f(xy)\,dx$, la quale funzione risulta così (essendo $|f| < \mathrm{M}$) superficialmente integrabile.

Passiamo, ora, al caso delle funzioni illimitate. Ponendo $f_1(xy) = f(xy)$ nei punti nei quali è $f(xy) \geq 0$, e $f_1(xy) = 0$ altrove; $f_2(xy) = -f(xy)$ nei punti nei quali è $f(xy) < 0$, e $f_2(xy) = 0$ altrove; si ha

$$f(xy) = f_1(xy) - f_2(xy),$$

con f_1, f_2, funzioni sempre maggiori o uguali a zero. Essendo poi integrabile $f(xy)$, lo sono anche f_1 e f_2. Per dimostrare il teorema basta, dunque, far vedere che esso è vero per una funzione $f(xy)$ *non negativa.*

Consideriamo una successione di numeri positivi, crescenti e tendente all'infinito:

$$l_1, l_2, \ldots, l_n, \ldots;$$

ed indichiamo con $\varphi_n(xy)$ la funzione, positiva o nulla, che è uguale a $f(xy)$ nei punti ove è $f \leq l_n$, ed uguale a zero altrove. Dalla definizione stessa d'integrale, risulta

$$\lim_{u=\infty} \int_a^x \varphi_n(x, y)\,dx = \int_a^x f(xy)\,dx;$$

e la funzione $\int_a^x \varphi_n\,dx$, essendo limitata ($\varphi_n \leq l_n$), è, per il caso già studiato, misurabile superficialmente. La $\int_a^x f(xy)\,dx$, essendo così funzione limite di funzioni misurabili, è misurabile superficialmente.

Si ha, poi, essendo $\int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy$ funzione continua, e quindi integrabile superficialmente e linearmente, ed in forza di una proposizione del Fubini già usata,

$$\int_a^x dx \int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y dy \int_a^x f(xy)\,dx.$$

Si può, perciò, applicare alla funzione $\int_a^x f(xy)\,dx$ il teorema del n. 1 e concludere che tale funzione è superficialmente integrabile.

La proposizione propostaci in principio di questo numero è, così, pienamente dimostrata.

Dalla dimostrazione precedente risulta anche che *se* $f(xy)$ *è una funzione misurabile superficialmente, e se esiste l'integrale lineare* $\int_a^x f(xy)\,dx$, *quest'integrale è una funzione superficialmente misurabile.*

3. Veniamo, finalmente, alla formola d'integrazione per parti annunciata. Siano le due funzioni $f(xy)$, $\varphi(xy)$ superficialmente integrabili. Conservando le notazioni del numero precedente, avremo

$$f(xy) = f_1(xy) - f_2(xy)$$
$$\varphi(xy) = \varphi_1(xy) - \varphi_2(xy),$$

dove $f_1, f_2, \varphi_1, \varphi_2$, sono funzioni non negative e integrabili. Ponendo

$$\mathrm{F}(xy) = \int_a^x \int_c^y f(xy)\,dx\,dy$$
$$\Phi(xy) = \int_a^x \int_c^y \varphi(xy)\,dx\,dy$$

avremo

$$\mathrm{F}(xy) = \int_c^x \int_c^y f_1(xy)\,dx\,dy - \int_a^x \int_c^y f_2(xy)\,dx\,dy = \mathrm{F}^{(1)}(x,y) - \mathrm{F}^{(2)}(x,y)$$
$$\Phi(xy) = \int_a^x \int_c^y \varphi_1(xy)\,dx\,dy - \int_a^x \int_c^y \varphi_2(xy)\,dx\,dy = \Phi^{(1)}(x,y) - \Phi^{(2)}(x,y).$$

Consideriamo, ora, l'integrale

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}(xy)\,\varphi_1(xy)\,dx\,dy.$$

Per la proposizione del Fubini già ricordata, potremo scrivere

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dx\,dy = \int_a^x dx \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\varphi_1\,dy,$$

ed applicando l'integrazione per parti all'integrale lineare $\int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\,\varphi_1\,dy$,

$$\int_a^x \int_c^y \mathrm{F}^{(1)}\,\varphi_1\,dx\,dy = \int_a^x \mathrm{F}^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_1\,dy \right) dx$$
$$- \int_a^x dx \int_c^y \left(\int_c^y \varphi_1\,dy \right) \left(\int_a^x f_1\,dx \right) dy.$$

Le funzioni $\int_c^y \varphi_1\,dy$, $\int_a^x f_1\,dx$ sono, per il n. 2, superficialmente misurabili, tale, perciò, è anche il loro prodotto $\left(\int_c^y \varphi_1\,dy \right) \left(\int_a^x f_1\,dx \right)$, il quale è una funzione non negativa.

Per il n. 1, possiamo, perciò, scrivere

$$\int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx - \int_c^y dy \int_a^x \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dx .$$

Con una nuova integrazione per parti, avremo

$$(3) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx - \int_c^y \Phi^{(1)} \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(1)} f_1 \, dx \, dy .$$

Analogamente si ottiene

$$(4) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(1)} \varphi_2 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(1)} \left(\int_c^y \varphi_2 \, dy \right) dx - \int_c^y \Phi^{(2)} \left(\int_a^x f_1 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(2)} f_1 \, dx \, dy$$

$$(5) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(2)} \varphi_1 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(2)} \left(\int_c^y \varphi_1 \, dy \right) dx - \int_c^y \Phi^{(1)} \left(\int_a^x f_2 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(1)} f_2 \, dx \, dy$$

$$(6) \qquad \int_a^x \int_c^y F^{(2)} \varphi_2 \, dx \, dy = \int_a^x F^{(2)} \left(\int_c^y \varphi_2 \, dy \right) dx - \int_c^y \Phi^{(2)} \left(\int_a^x f_2 \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi^{(2)} f_2 \, dx \, dy .$$

Sommando membro a membro le uguaglianze (3), (4), (5), (6), dopo aver moltiplicato la (4) e la (5) per -1, si ottiene, tenendo conto delle posizioni fatte,

$$\int_a^x \int_c^y F \varphi \, dx \, dy = \int_a^x F \left(\int_c^y \varphi \, dy \right) dx - \int_c^y \Phi \left(\int_a^x f \, dx \right) dy + \int_a^x \int_c^y \Phi f \, dx \, dy ,$$

che è appunto la formola che dovevamo dimostrare. In modo analogo si ottiene

$$\int_a^x \int_c^y F\varphi\, dx\, dy = \int_c^y F\left(\int_a^x \varphi\, dx\right) dy - \int_a^x \Phi\left(\int_c^y f\, dy\right) dx + \int_a^x \int_c^y \Phi f\, dx\, dy .$$

Dal confronto delle due formole trovate si ha

$$\int_a^x \left\{F\int_c^y \varphi\, dy + \Phi\int_c^y f\, dy\right\} dx = \int_c^y \left\{F\int_a^x \varphi\, dx + \Phi\int_a^x f\, dx\right\} dy .$$

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* [1]. (*Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano*). Nota di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il cicloesanone sciolto in cicloesano presenta, rispetto agli altri chetoni, un contegno crioscopico particolare: per convincersene basta osservare la figura riguardante il comportamento crioscopico dei chetoni, riportata nella Nota precedente [2]; in quella la curva riferentesi al cicloesanone occupa una posizione tutta speciale. Questo chetone fa parte di quella serie di corpi, i quali, avendo costituzione chimica analoga al cicloesano, furono sciolti in esso per stabilire se avessero facoltà di cristallizzare insieme col solvente [3].

Già a concentrazioni assai piccole i valori del peso molecolare sono così elevati, rispetto a quelli degli altri chetoni, da lasciare supporre, che l'anomalia sia dovuta anche ad altre cause e non solo ad associazione.

Il metodo diretto di analisi della fase solida, che per prima si separa nel congelamento, metodo che, come è risaputo, fu proposto da von Bijlert, non potè nel nostro caso essere applicato, perchè nessuno dei processi di dosaggio dei chetoni si mostrò di facile applicazione al dosamento del cicloesanone, nè così sensibile da permettere conclusioni sicure al riguardo. Cercammo di applicare il metodo di Fischer e Meyer [4], di Zelinsky [5], di Stracke [6], di Petrenko-Kritschenko e Lordkipanidze [7], tentammo il dosa-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

[2] Rend. R. Acc. Lincei, *18*, II (1909).

[3] Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

[4] Liebig's, An., *190*, 145 (1878); Jour. prak. Ch. (2), *36*, 115 (1887).

[5] Ber. d. d. Ch. Ges., *30*, 1541 (1897).

[6] Monatshefte für Chemie, *12*, 524 (1891); *13*, 299 (1892); *14*, 270 (1893).

[7] Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 1702 (1901).

mento per mezzo del nitrofenilidrazone e del bromofenilidrazone, ma tutti questi procedimenti, per ragioni che qui sarebbe troppo lungo esporre, non ci diedero risultati attendibili. Si dovette quindi cercare di risolvere la questione per via indiretta. E se le prove fatte non hanno lo stesso grado di certezza, che ci offre l'analisi, tuttavia i valori ottenuti sono tali da non potersi dubitare, che il cicloèsanone sia capace di formare cristalli misti col cicloesano. Tale asserzione è suffragata dai fatti che seguono.

Se il comportamento crioscopico anomalo del cicloesanone è dovuto a separazione della sostanza sciolta col solvente nel gelarsi di questo, tale anomalia deve scomparire quando si determini il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano col metodo ebullioscopico ([1]). La costante ebullioscopica del cicloesano venne già da noi determinata ([2]): come media di una serie concordante di misure fu trovato $k = 27.5$. Determinammo quindi ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone e trovammo valori oscillanti fra 145-154 (teorico 98). Se si considera che il metodo crioscopico conduce a valori 5-6-7 volte maggiori del teorico e che (come si ricava dalle numerose esperienze, che si incontrano nella letteratura) in generale l'associazione diminuisce di poco per una differenza di soli 75 gradi, quale è quella che si ha fra le temperature di ebollizione e di congelamento del cicloesano, ben s'intende come questa sola esperienza basti a porre fuori dubbio, che un'altra deve essere la causa della forte anomalia crioscopica.

Ci accertammo che le misure ebullioscopiche fatte con cicloesano fossero attendibili, cioè che in esse non intervenisse un errore causato dalla tensione di vapore, che può avere il chetone (p. eb. 155°) alla temperatura di ebollizione del cicloesano (p. eb. 81°) determinando di confronto il peso molecolare del cicloesanone in benzolo (p. eb. 80°.5). Siccome si sa che i chetoni non sono associati in benzolo, così si dovevano ottenere valori normali. Questo l'esperienza confermò pienamente.

Di confronto coi valori avuti pel cicloesanone possiamo richiamare quelli ottenuti dalle misure crioscopiche per gli omologhi o-metilcicloesanone e p-metilcicloesanone (riportati nella Nota IV, l. c.): questi valori oscillano rispettivamente fra 175-212 e fra 155-192 (teorico 112): a grandi concentrazioni essi hanno quindi la molecola doppia. All'esame ebullioscopico l'o-metilcicloesanone ha dato valori oscillanti fra 147-156 (teorico 112). Se si istituisce un confronto fra i valori avuti pel cicloesanone e quelli ottenuti per l'o-metilcicloesanone col metodo ebullioscopico, si trova che questi due corpi presentano approssimativamente la stessa anomalia. Se ne arguisce che, se il cicloesanone non potesse cristallizzare insieme col cicloesano, dovrebbe dare col metodo crioscopico pesi molecolari compresi fra 1-2 volte il normale.

([1]) Garelli, Gazz. Ch. It., *23*, II, 370 (1893) e Bruni, Feste Lösungen, Ahrens Sammlung, VI.

([2]) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

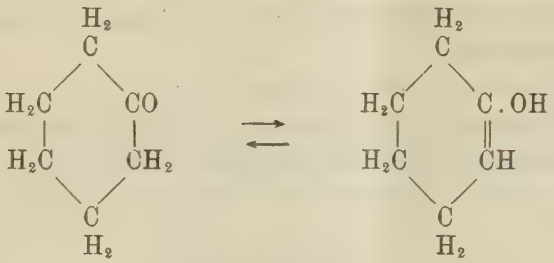
Riteniamo dunque che:

1° il cicloesanone è capace di formare soluzione solida col cicloesano;

2° anch'esso, inoltre, si mostra associato in cicloesano, associazione che è per lui e per i suoi omologhi dello stesso ordine di grandezza di quella riscontrata per gli altri chetoni.

Una questione di fondamentale importanza era tuttavia quella di stabilire se la formazione di cristalli misti fra le sostanze in parola fosse dovuta alla proprietà dei gruppi -CO- e $-CH_2-$ di cristallizzare insieme, di stabilire cioè se i detti aggruppamenti fossero isomorfogeni, oppure se il cicloesanone potesse dar luogo a soluzione solida, perchè capace di funzionare nella forma tautomera, comportandosi quindi come un fenolo parzialmente idrogenato: ciò per analogia con quanto fanno cicloesano e fenolo, cicloesano e cicloesanolo.

Che il cicloesanone possa reagire in forma enolica venne dimostrato da Mannich (1). Si può ammettere quindi in soluzione un equilibrio secondo lo schema:



Oltre che fondarci su alcune esperienze crioscopiche (del resto non numerose) che si riscontrano nella letteratura riguardo al comportamento di sostanze differenti fra loro solo per i gruppi -CO- e $-CH_2-$, noi abbiamo voluto accertarci (con misure estese a corpi, che presentassero costituzione chimica analoga e differissero fra loro per i gruppi sopra detti, ma che non potessero reagire nella forma enolica) che è da escludersi in tal caso la solubilità allo stato solido. I risultati avuti al riguardo verranno pubblicati fra poco. Perciò riteniamo, che la causa della solubilità allo stato solido tra cicloesanone e cicloesano dipenda dalla proprietà del cicloesanone di funzionare come fenolo tetraidrogenato, non essendovi ragione che i gruppi -CO- e $-CH_2-$ fungano da isomorfogeni solo in queste due sostanze.

È ammissibile che nella soluzione in cicloesano vi sia equilibrio tra la forma enolica e la chetonica, per tal guisa che solo una piccola porzione di

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., *39*, 1594 (1906).

sostanza sia presente allo stato enolico. All'atto del congelamento si separa nella fase solida una certa quantità di cicloesanone enolico: ne segue una rottura dell'equilibrio fra le due forme tautomere presenti, per la quale si rigenera una nuova quantità di forma enolica, il processo continua finchè non si è separata la quantità di cicloesanone, insieme col cicloesano, corrispondente alla solubilità reciproca allo stato solido delle due sostanze a quella data concentrazione e per modo che resti sempre costante per una data temperatura il rapporto tra la forma enolica e quella chetonica nella fase liquida. Si tratterebbe qui di un fenomeno analogo a quello presentato da quei reattivi, che individuano una sola delle due forme tautomere e che ne turbano in modo analogo l'equilibrio.

Il fatto, prima menzionato, che i chetoni sciolti in benzolo si comportano normalmente, ci spiega i valori teorici trovati crioscopicamente pel cicloesanone sciolto in benzolo, come pure quelli normali avuti usando come solvente il p-xilolo, che, come venne dimostrato da Paternò e Montemartini [1], ha comportamento analogo al benzolo.

Riassumendo, noi riteniamo:

Che nel caso del cicloesanone sciolto in cicloesano si sommino tre cause di anomalia crioscopica:

1°) associazione dovuta al gruppo -CO-;

2°) associazione dovuta a presenza di ossidrile per tautomeria;

3°) formazione di soluzione solida fra i due corpi.

Parte sperimentale.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi: venne purificato con miscela solfonitrica, solidificava a 6°,2 e bolliva a 81-81°,5. Dalla stessa fabbrica proveniva il cicloesanone: lo si purificò passando pel relativo composto bisolfitico, bolliva a 155° e 762^{mm}.

A) Crioscopia.

Anzitutto volemmo verificare i valori già avuti altra volta [2] rideterminando il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano: i valori ora ottenuti riconfermano pienamente quelli già pubblicati. Entrambi ci servirono a costruire la curva relativa al cicloesanone nella figura già pubblicata nella Nota IV (l. c.).

[1] Gazz Ch. It., *24*, 197, 205 (1894).

[2] Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

Tavola I.

Solvente: *cicloesano*, p. eb. 81-81°,5, p. solid. 6°,2.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$; p. eb. 155° a 762mm.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 500$)	$^1/_{100}$ di molecola di sostanza in 100 grammi di solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
A					
1	0.364	0.16	454.5	0.36	363
2	1.070	0.44	486.4	1.09	396
3	1.755	0 70	501.5	1.79	411
4	2.885	1.11	519.8	2.94	430
B					
5	2.684	1.05	511.3	2.74	421
6	4.738	1.75	541.5	4.83	453
7	6.276	2.24	560.3	6.40	471

La parte *A* è ricalcolata dai dati già pubblicati nella Nota I [1]. Poi eseguimmo ancora le seguenti misure crioscopiche:

Tavola II.

Solvente: *benzolo*.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 51$)
8	0.692	0.36	98.0
9	1.326	0.69	98.9
10	3.168	1.62	99.7
11	4.480	2.26	101.0
12	5.971	2.98	102.1

Tavola III.

Solvente: *p-xitolo*.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6H_{10}O = 98$.

13	0.758	0.33	99.0
14	2.338	1.02	98.6
15	4.838	2.00	104.0
16	6.622	2.64	107.8
17	0.574	0.25	98.7
18	1.475	0.63	100.6
19	2.595	1.07	104.3
20	4.198	1.74	103.7
21	6.618	2.66	107.0

[1] Gazz. Ch. It., *37*, II, 527 (1907).

B) Ebullioscopia.

La costante di innalzamento molecolare del cicloesano fu già da noi determinata e posto $k = 27.5$ (1). Ora vi studiammo il contegno ebullioscopico del cicloesanone.

Tavola IV.

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81°.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6 H_{10} O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 27.5$)
22	1.210	0.22	151.4
23	2 334	0.44	146.1
24	4.644	0.85	150.4
25	6.250	1.12	153.7
26	0.891	0.16	153.3
27	1.000	0.19	144.9
28	2.029	0.38	147.0
29	3.412	0.63	149.1
30	5.235	0.95	151.7

Per le ragioni esposte nell'introduzione determinammo ancora ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone in benzolo.

Tavola V.

Solvente: *benzolo*; p. eb. 80°,5.
Corpo sciolto: *cicloesanone* $= C_6 H_{10} O = 98$; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato ($k = 27.5$)
31	0.822	0.22	97.1
32	1.779	0.46	100.6
33	3.079	0.78	102.6
34	4.343	1.09	103.6
35	0.754	0.20	98 0
36	1.958	0.50	101.8
37	2.821	0.70	104.8
38	4.198	1.04	105.0

Riguardo al comportamento ebullioscopico e crioscopico degli altri chetoni, di cui si fa cenno nella introduzione vedi la nota IV (l. c.).

(1) Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, II, 498 (1908).

Chimica. — *Sugli acidi complessi del molibdeno* (1). Nota di A. Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

In continuazione di lavori sopra i persali del molibdeno (2) sono stati ottenuti dei risultati che, sebbene non ancora completati in tutte le loro parti, gettano già qualche luce, oltre che sulla questione dei persali, sulla costituzione degli acidi complessi del molibdeno in generale. Ne riassumo qui la parte essenziale, mentre i particolari delle ricerche, eseguite in parte colla collaborazione del dott. M. Borghi, e in parte col dott. G. Zangrilli, saranno esposti in Memorie separate nella Gazzetta chimica.

Anzitutto si è creduto conveniente studiare l'azione dell'acqua ossigenata sui molibdossalati alcalini (di cui si era già preparato il sale baritico, l. c.) per conoscerne la stabilità e condizioni di formazione.

Il *molibdossalato di ammonio* in presenza di H_2O_2 aumenta molto di solubilità dando un liquido giallo vivo, da cui, in opportune concentrazioni (1 di sale contro 1,4 di H_2O_2 al 10 %) si depongono col tempo piccoli cristalli lucenti, pei quali si è trovata la formula $(N_2H_4)_2C_2O_4, MoO_4$, analoga al sale di bario. Si è tentato anche prepararlo in soluzione più diluita, precipitandolo con aggiunta moderata di alcool, procedimento che riuscirebbe utilissimo per persali molto solubili, ma si ebbe un precipitato eterogeneo di fiocchi privi di ossigeno attivo, e di gocce oleose, poi solidificatesi, della formula greggia $3(N_2H_8C_2O_4, MoO_3), O + 2H_2O$. Ciò dimostra che il persale si è idrolizzato, e non sono quindi da attendersi in generale buoni risultati dal trattamento con alcool.

Per riprova si è preparato il sale potassico aggiungendo goccia a goccia alcool, sino a intorbidamento, a una soluzione calda e mediocremente concentrata di molibdossalato potassico $+ H_2O_2$, da cui, per raffreddamento, si deposero scagliette citrine, di composizione non lontana da $K_2C_2O_4, MoO_4$, confermandosi così il tipo del persale, ma anche la insufficienza del metodo alcoolico.

A differenza dei precedenti i molibdossalati acidi, $MeHC_2O_4, MoO_3$, sembrano cambiare composizione mentre addizionano H_2O_2, eliminando l'acido ossalico non salificato. Il sale *potassico*, finamente polverizzato e agitato con peso poco maggiore di H_2O_2 al 15 %, si scioglie in parte e poi depone cristallini gialli, nei quali finisce col trasformarsi interamente. L'analisi corrisponde, non molto bene, alla formula $K_2C_2O_4, 2MoO_4 + 3H_2O$. Il sale

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Questi Rendiconti, XVI, 1° sem., 1906 (963-966).

acido di *ammonio*, solubilissimo in H_2O_2, specie a caldo, depone più o meno presto dalla soluzione concentrata una polvere color arancione $(NH_4)_2C_2O_4$, $2MoO_4 + 3H_2O$, di cui è notevole la solubilità, scarsa nell'acqua calda e quasi nulla nella fredda, che però la idrolizza, togliendole ossigeno attivo e acido ossalico, Se invece si opera in soluzione un po' diluita non si depone nulla anche dopo molto tempo, e con alcool si ha un miscuglio povero di ossigeno attivo. Sul sale acido di *sodio* ci si contentò di una preparazione, trattando con alcool la soluzione non molto concentrata: le scaglie ottenute corrispondono alla formula $Na_2C_2O_4$, $2MoO_4$.

Pei *molibdojodati* non si ottennero risultati precisi: il sale potassico KIO_3, MoO_3 aumenta molto la sua solubilità in presenza di H_2O_2, ma la soluzione, gialla, si rapprende in vetro amorfo su H_2SO_4 e con alcool dà miscugli variabili. Lo stesso dicasi dei molibdofosfati e arseniati.

Dai *molibdotartrati* non si sono potuti preparare persali solidi per la loro grande solubilità e decomponibilità; ma si sono raccolti interessanti indizî sulla loro esistenza in soluzione con osservazioni polarimetriche.

Una soluzione di $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, MoO_3 con quantità equivalente di H_2O_2 si colora in giallo e cambia il suo potere rotatorio molecolare [riferito a $C_4H_6O_6$ come usavano Rosenheim e Itzig (1)] da $+528°$ a $+203°$, valore che non si altera per una quantità tripla di H_2O_2, mostrando così di esser dovuto alla formazione di un persale, evidentemente $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, MoO_4, e non già a una eventuale scomposizione del composto originale in permolibdato e tartrato ammonico. L'attività della soluzione cresce col tempo, per assumere infine il valore corrispondente al composto iniziale, per decomposizione catalitica di H_2O_2, accennata dallo sviluppo di bollicine e dimostrata jodometricamente. Abbiamo poi voluto esaminare se una molecola di acido tartarico possa addizionare più molecole di MoO_4, come si è trovato pel MoO_3 (2), determinando le rotazioni di soluzioni di acido tartarico (alla concentrazione costante di 0,408 %) con quantità crescenti di acido molibdico giallo $+ H_2O_2$. Si ottennero così le seguenti rotazioni molecolari (dove i numeri superiori indicano le molecole di MoO_4 per una di $C_4H_6O_6$):

	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$	$+183°$	343°	385°	428°	425°	427°

Pare dunque che si abbia addizione fino al rappporto $C_4H_6O_6 : 4MoO_4$, mentre per l'acido molibdico fu trovato 1:3. E la cosa è stata confermata operando in soluzione più diluita (0,2017 %) dove si ebbero i numeri seguenti, che concordano, per la posizione del *maximum*, coi primi dentro i

(1) Ber., *33* (708-718).
(2) Ber., *33* (718).

limiti degli errori sperimentali, abbastanza grandi collo scadente polarimetro a nostra disposizione.

	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$	119°	210°	372°	378°	385°	380°

Osservazioni analoghe furono fatte col molibdomalato sodico, il cui potere rotatorio (riferito alla molecola $C_4H_6O_5$) che è + 134° a 13° diviene — 140° in presenza di H_2O_2 e non varia per un eccesso di questa. La decomposizione catalitica dell'H_2O_2 è qui molto più rapida che non nel caso del tartrato, e quando è finita il potere rotatorio riprende un valore poco diverso dall'iniziale, cioè + 150°.

Si sono poi eseguite determinazioni crioscopiche per riconoscere anche così l'addizione dell'H_2O_2 a varî acidi complessi del molibdeno. Anzitutto, per controllo, si è esaminato il molibdossalato ammonico, trovando che il numero di molecole rimane praticamente invariato per aggiunta di H_2O_2 non solo fino al rapporto 1 : 1 quale corrisponde al persale ottenuto solido, ma fin quasi al rapporto 1 : 2, sia che si faccia la determinazione crioscopica subito, sia dopo tre giorni. Dovremmo dedurne la esistenza di un persale più ricco di ossigeno, ma è più probabile che intervenga una parziale scissione in ossalato e permolibdato ammonico per l'eccesso di H_2O_2, e ciò viene confermato dai risultati crioscopici del molibdossalato acido di ammonio, per cui si ha pure variazione quasi nulla nel numero di molecole sino verso il rapporto $MoO_3 : 2H_2O_2$, e, oltre questo, un aumento sproporzionato che accenna a decomposizione del complesso. Ciò spiega i risultati sfavorevoli delle precipitazioni con alcool, sopra accennate.

Per l'acido molibdoiodico i dati crioscopici se non han finora dato indizî sicuri sull'esistenza di un peracido, forniscono però risultati interessanti per la costituzione dell'acido originale. Aggiungendo infatti a una soluzione di 4,10 mmgr.-mol. di MoO_3, $2H_2O$ le quantità di acido iodico (in mmgr.-mol.) segnate superiormente, si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole sottosegnata:

HIO_3	—	1,36	2,73	4,09
moli tot.	0,70	1,52	2,39	3,11

Il piccolo numero trovato per l'ac. molibdico solo non sorprende, sapendosi che è fortemente polimerizzato (Rosenheim), ma è strano che aggiungendo acido iodico il numero di molecole rimanga così basso, mentre l'acido molibdoiodico (Rosenheim) è ionizzato quasi quanto lo iodico, il cui *i* è 1,64 (Landolt). La spiegazione più ovvia è che il molibdoiodico *sia pure polimerizzato*, e quindi se col Rosenheim diamo al molibdico giallo la formula $8MoO_3$, la sua sia $8(HIO_3, MoO_3)$. Resterà a vedere se la polimerizzazione si mantiene nei sali, di cui notoriamente esistono diversi tipi. Aggiungendo

HJO_3 all'acido permolibdico si ha invece un aumento notevole nel numero di molecole, che potrebbe dipender tanto da formazione di molibdoiodico $+ H_2O_2$, quanto da formazione di un permolibdoiodico depolimerizzato. I numeri di trasporto elettrolitici permetteranno decidere.

Questi risultati portano naturalmente alla questione sul peso molecolare dell'acido permolibdico, cioë dei miscugli di $H_2O_2 +$ ac. molibdico giallo. Per quest'ultimo il Rosenheim trovò un peso medio di $4,1(MoO_3)$, che interpreta come $\overline{Mo_8O_{25}H} + \overset{+}{H}$. Noi trovammo valori anche maggiori, in media $5,9(MoO_3)$ e aggiungendo a una soluzione di $2MoO_3$ (in mmgr.) le molecole di H_2O_2 segnate in prima linea si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole segnate nella seconda.

H_2O_2	—	0,70	1,40	1,75	2,11	2,98	3,86	4,47	5,35
moli tot.	0,368	0,52	0,58	0,74	0,84	1,57	2,28	3,02	3,98

Da queste deduciamo che il peracido MoO_3 , H_2O_2 è polimerizzato come l'originale MoO_3, mentre l'aumento di molecole quando l'H_2O_2 oltrepassa il rapporto 1:1 deve dipendere da parziale idrolisi e maggiore jonizzazione del $MoO_3 . 2H_2O_2$ che sarebbe pure polimerizzato.

La polimerizzazione del MoO_3 , H_2O_2 rende così conto della possibilità del tartrico di addizionare fino a $4MoO_4$, come quella del MoO_3 spiega la esistenza di $C_4H_6O_6 , 3MoO_3$; e allora abbiamo voluto provare come si comporti l'acido molibdico ottenibile da $MoO_4(CH_3)_2$ che è, secondo Rosenheim (1), a molecola semplice.

Aggiungendo quantità crescenti di H_2O_2 a 3.62 mmgr.-mol. di questo acido si sono ottenuti questi risultati:

H_2O_2	—	1,80	4,05	6,75	9,00
moli tot.	6,90	7,11	7,96	10,22	12,54

Il risultato è simile a quello ottenuto col molibdico giallo: addizione quantitativa sino al rapporto 1:1, e più oltre aumento di molecole per idrolisi e forse aumentata jonizzazione; anche il colore è simile, giallo vivo per $MoO_3 . H_2O_2$ e citrino per $MoO_3 , 2H_2O_2$. Si è allora esaminato polarimetricamente l'effetto di quantità crescenti di questo peracido MoO_3 , H_2O_2 su l'acido tartrico, a due diverse concentrazioni di quest'ultimo (0,408 e 0,204 %):

MoO_4	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$ (I)	174°	223°	316°	375°	424°	420°
$[\alpha]$ (II)	196°	223°	296°	389°	524°	531°

Si vede dunque che anche qui si addizionano molte molecole di MO_3,

(1) Z. anorg. Ch., *37*, (324).

e anzi, più che per il peracido del molibdico giallo (5 contro 4); e senza dubbio addizionabilità simile si troverà nel sistema acido tartrico + molibdato di metile (senza H_2O_2) di cui, per scarsezza di tempo, abbiamo potuto esaminare solo due miscele (tartrico: $MoO_3 = 1:1$ e $1:4$) ottenendo per $[\alpha]_D$ i valori rispettivi di 270°,6 e 474° a 22°. Tutto ciò si concilia male colla monomolecolarità di questo acido asserita dal Rosenheim; ma è da notare che essa non risulta affatto dalle sue misure. Per una decomposizione $MoO_4(CH_3)_2 \longrightarrow MoO_4H_2 + 2CH_4O$ si calcola infatti un peso molecolare $\frac{1}{3}$ del teorico, e in generale $\frac{n}{2n+1}$ per la decomposizione $n\,MoO_4(CH_3)_2 \longrightarrow (MoO_3)_n + 2nCH_4O$, anche trascurando la ionizzazione. Rosenheim trovò circa $^1/_2$, onde occorre dedurne un peso molecolare assai elevato che la composizione oscillante del « molibdato di metile » non permette pel momento di precisare.

Altre esperienze ancora sono state fatte relativamente al solfato di molibdeno o acido molibdosolforico sulla cui costituzione mancano ancora studî precisi. Aggiungendo a 4,74 millimoli di acido molibdico giallo quantità variabili di H_2SO_4 si è trovato il numero di molecole sottosegnato, subito (I) e dopo due giorni (II):

H_2SO_4	—	1,50	3,00	4,51	6,01
moli tot. (I)	0,78	3,81	6,47	9,32	—
moli tot. (II)	—	3,47	—	—	10,45

Analoghe esperienze si sono fatte con 4,40 millimoli di acido molibdico da $MoO_4(CH_3)_2$, e solforico in quantità variabile, ottenendo questi risultati (dopo due giorni di conservazione):

H_2SO_4	—	1,10	2,20	4,40
moli tot.	7,07	9,10	11,35	15.33

Questi numeri sono interessanti in quanto ci mostrano che con ambedue gli acidi molibdici il numero di molecole è assai minore di quello che spetterebbe al solforico solo, e che quindi un composto fra SO_3 e MoO_3 continua a sussistere anche in soluzione; ulteriori ricerche poi decideranno se si tratti di una scomparsa di H — ioni a spese del MoO_3 che funzionerebbe da catione, ovvero se anche l'acido molibdosolforico sia polimerizzato, e fino a che punto. L'esame crioscopico dei miscugli di H_2O_2 con acido molibdosolforico non fornisce, esso solo, risultati sicuri, in quanto che l'aggiunta di H_2O_2 provoca un aumento nel numero di molecole, di circa 0,5 per ogni H_2O_2, di dubbio significato. Peraltro anche in questo i due acidi molibdici si comportano similmente.

Tutti questi ultimi risultati aprono un nuovo campo di ricerche; si tratta infatti di esaminare, con questi ed altri metodi fisico-chimici, la formazione di complessi da parte *dei due acidi molibdici*, e le loro relazioni vicendevoli. Sono avviate ricerche in proposito in questo laboratorio.

Va pure ricordato che ugualmente fruttuose ci promettono di riuscire ricerche simili sui tunstotartrati. Il $Na_2C_4H_4O_6$, WO_3 per aggiunta di H_2O_2 cambia il suo potere rotatorio da $+285°$ a $+223°$, valore che raggiunge solo con un certo eccesso di H_2O_2 perchè il persale sembra essere un poco idrolizzabile, come lo è pure l'acido pertunstico libero (Pissarjewsky). Inoltre la decomposizione catalitica è assai meno vivace che col molibdotartrato, e ciò pure concorda con quanto ha trovato il Brode sulle accelerazioni catalitiche della reazione $H_2O_2 + 2HI$.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* (1). Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

1. Nella prima Nota sullo stesso argomento (2) io riferivo il risultato di alcune determinazioni del peso molecolare del selenio sciolto in iodio e, valendomi del fatto che i due elementi non formano per fusione reciproca alcun composto e non sono nemmeno parzialmente isomorfi, concludevo dagli abbassamenti osservati che il peso molecolare del selenio in soluzione nell'iodio corrisponde alla molecola Se_2.

Inoltre, ricordando che misure precedenti di Beckmann in ioduro di metilene (3) e in fosforo (4) avevano invece condotto a grandezze molecolari dell'ordine Se_8, facevo notare come il comportamento del selenio fosse diverso da quello dello zolfo la cui molecola è egualmente complessa in tutti i solventi considerati e mi riservavo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza delle mie osservazioni.

Dopo di aver studiato le proprietà dell'iodio come solvente crioscopico (5) e corretta la costante d'abbassamento molecolare proposta da Timmermans (6) riprendo l'esame del sistema selenio-iodio sia per verificare i primi risultati sperimentali sia per esaminare il valore di argomenti addotti ultimamente a sostegno della esistenza di ioduri di selenio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

(2) Rend. Acc. Lincei, XVII, 2° sem., pag. 389 (1908).

(3) Z. physik. Chem., *42*, pag. 853 (1903).

(4) Z. physik. Chem., *22*, pag. 614 (1897).

(5) Questo studio verrà pubblicato fra poco.

(6) Journ. de Chimie Phys., *4*, pag. 170 (1906).

Riporto una nuova serie (2ª serie) di misure crioscopiche eseguite con le opportune cautele, adoperando dell'iodio ripetutamente sublimato e del selenio amorfo ($d = 2.25$) purificato col metodo di Keller (1): i pesi molecolari sono calcolati colla costante $k = 213$ da me stabilita.

Tabella I.

conc. %	Δ	PM ($k = 213$)
	1ª Serie.	
0.5094	0.86	126.2
1.0710	1.71	133.4
1.6330	2.52	138.1
2.200	3.34	140.3
0.5186	0.87	127.0
1.052	1.68	133.4
1.505	2.35	136.4
	2ª Serie.	
0.2635	0.44	127.6
0.7649	1.25	130.4
1.378	2.03	144.6
2.772	4.04	146.1
3.804	5.39	150.3
5.038	6.87	156.2
6.341	8.32	162.2
8.013	10.37	164.6

Come si vede, gli abbassamenti ottenuti nella mia prima serie di misure (l. c.) sono confermati e i pesi molecolari calcolati colla nuova costante sono ancora dell'ordine $Se_2 = 158.4$ benchè raggiungano questo valore soltanto in soluzione concentrata.

Comunque siano da interpretarsi i risultati delle determinazioni a bassa concentrazione, nello stato attuale delle nostre cognizioni sul sistema selenio-iodio non si potrebbe sostenere conclusione diversa da quella di già proposta: che gli abbassamenti osservati siano in effetto dovuti alla grandezza molecolare della sostanza sciolta. Infatti le misure di Pellini e Pedrina (2) contro cui non è stata mossa obbiezione e che costituiscono il necessario fondamento a conclusioni di tale specie, hanno un'importanza decisiva.

Data la natura dei due elementi, come gli autori avvertono e specialmente del selenio in cui i fenomeni di allotropia e di sopraraffreddamento sono così evidenti, non è agevole stabilire con eguale precisione ogni tratto

(1) Journ. Am. Chem. Soc., *19*, pag. 771.
(2) Rend. Acc. Lincei, XVII, serie 5ª, pag. 78 (1908).

della curva di equilibrio. Ma si osservi che l'esistenza dei presunti composti $Se_2 I_2$ (50 % atomico di Se) e $Se I_4$ (20 % atomico di Se) dovrebbe essere rivelata dal tratto di curva che da 0 va al 50 % atomico di *Se*, tratto lungo il quale anche per la mia personale esperienza, è possibile determinare esattamente il punto in cui comincia a separarsi allo stato solido l'iodio puro. L'eutectico corrisponde al composto $Se_2 I_2$ che per analogia cogli altri derivati alogenati del selenio e dello zolfo (cloro- e bromoderivati) dovrebbe presentare la maggiore stabilità.

Ad ogni modo, l'esistenza di un arresto eutectico ad una stessa temperatura per tutto l'intervallo di concentrazione 0-100 % è una importante conferma che nel campo del fuso non si ha formazione di composti fra il selenio e lo iodio.

La possibità che la molecola Se_8 si dissoci in soluzione in modo dipendente dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione, azione del solvente ecc.) è stata da me di nuovo stabilita con misure crioscopiche in cloruro mercurico [1] in confronto colla stabilità della molecola S_8 dello zolfo. Cade perciò una prevenzione teorica e viene a mancare il valore di un'analogia che fu invocata contro le mie conclusioni [2].

Il selenio separantesi dalle soluzioni in iodio è verosimilmente la modificazione metallica (Se_γ): infatti si presenta sotto forma di polvere nero-grigia cristallina insolubile in CS_2 (densità = 4.7 ?). Deve notarsi che la trasformazione delle diverse varietà di selenio in selenio cristallino avviene rapidamente nell'intervallo di temperatura 100°-200° entro cui sono appunto comprese le mie esperienze [3].

2. Agli stessi risultati è giunto recentemente Beckmann [4]: in continuazione alle sue importanti ricerche in cloro e bromo [5] egli ha caratterizzato lo iodio quale solvente ebullioscopico ($k = 110$) e crioscopico ($k = 210$) ed ha determinato coi due metodi il peso molecolare dello zolfo e del selenio.

« Lo zolfo fornisce in iodio » così in sostanza si esprime « come in « CS_2 e in altri indifferenti solventi organici molecole complesse, approssi- « mativamente S_8, mentre per il selenio, come di già Olivari ha trovato, ha « luogo una dissociazione delle molecole complesse (Se_{10}, Se_8) tale che in

[1] Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem. pag. 94.

[2] Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 632; vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

[3] Cfr. Gmelin-Kraut Hand. anorg. Chem., B. I. 1, pag. 727.

[4] Z. f. anorg. Chem. B 63 (1909), pag. 63, 29 marzo.

Il prof. Beckmann fu da me avvisato sin dal 10 febbraio scorso che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente; per comune accordo venne deciso di procedere in modo parallelo.

G. Plancher.

[5] Z. f. anorg. Chem. *51* (1906) pag. 96; Physik-chem. Centralblatt 6 (1908) pag. 49; Z. f. physik. Chem. *46* (1903), pagg. 861 e 65 (1908) pag. 288.

« soluzione concentrata si ottengono valori prossimi ad Se_2 e valori più pic-
« coli in soluzione diluita.

« Il grado della dissociazione non varia molto colla temperatura (PE
« 183°, PF 113°).

« Si sarebbe propensi a ricondurre l'anomalo comportamento del selenio
« alla sua maggiore capacità di combinazione collo iodio.

« Essendo noto per le mie antiche ricerche che le soluzioni contenenti
« iodio libero sono violette e quelle che lo contengono combinato col sol-
« vente hanno colore rosso-bruno, si può inversamente dalla variazione di
« colore delle soluzioni iodiche violette giudicare se lo iodio entra in com-
« binazione (1).

« Ora, le soluzioni violette di iodio in solfuro di carbonio o tetracloruro
« di carbonio conservano il loro colore per aggiunta di zolfo anche per ri-
« scaldamento, mentre per scuotimento con selenio non ostante la sua pic-
« cola solubilità già a freddo interviene un cambiamento di colore in rosso-
« bruno.

« Se per queste esperienze si sarebbe indotti a ricercare in una combi-
« nazione collo iodio la ragione dell'anomalo comportamento del selenio alle
« determinzioni di peso molecolare, a ciò si oppone d'altra parte un lavoro
« di Pellini e Pedrina i quali, determinando la curva completa di fusione
« dello iodio e selenio non trovarono alcun accenno per un composto ».

Da quanto precede risulta che anche Beckmann si rende ben conto del valore delle misure di Pellini e Pedrina; tuttavia egli non giunge ad alcuna conclusione perchè le sue esperienze colorimetriche gli confermano il sospetto che la ragione dell'anomalo comportamento del selenio sia da ricercare in una combinazione collo iodio.

Che il selenio presenti di fronte agli alogeni una maggiore capacità di combinazione dello zolfo risulta attendibile dalla sua posizione nel gruppo; le esperienze di Beckmann qualora fossero probative (e vedremo che possono altrimenti interpretarsi) dimostrerebbero però che combinazioni fra selenio e iodio possono esistere in soluzione cioè ad una temperatura e in condizioni sperimentali diverse da quelle in cui si compie la determinazione del peso molecolare.

Le prove colorimetriche poi eseguite nel modo sopra citato presuppongono che le sostanze da studiarsi collo iodio diano, per loro conto, delle soluzioni incolore nei solventi adoperati: questa condizione è raggiunta dallo zolfo, ma non dal selenio amorfo le cui soluzioni in solfuro di carbonio hanno colore giallo.

Per ciò, io ho preparato una soluzione satura a 25° di selenio amorfo in CS_2 e una soluzione di iodio al 0,4 ‰: una porzione di quest'ultima

(1) Cfr. Lachman C. C. 1903, I, pag. 617; Hantysch e Vagt Z. physik. Chem *38* (1901) pag. 727; Strömholm Z. physik. Chem. *44* (1903) pag. 721.

fu agitata (a 25°) con selenio amorfo fino a saturazione, con che il colore violetto primitivo passò al rosso-bruno; lo stesso colore rosso-bruno si potè osservare sovrapponendo semplicemente i recipienti che contenevano le soluzioni singole gialla del selenio e violetta del iodio, e guardando per trasparenza.

Dunque già dal punto di vista qualitativo appariva evidente che il colore rosso-bruno osservato da Beckmann era la risultante ottica dei colori giallo e violetto spettanti ai due componenti: per stabilire se questo fatto sussistesse anche quantitativamente ho determinato, ricorrendo ad uno spettrofotometro di Hüfner, il coefficente di estinzione E delle soluzioni precedenti di selenio e iodio in una regione dello spettro corrispondente ad una lunghezza d'onda di 460 $\mu\mu$: ho quindi mescolato volumi eguali delle due soluzioni e del miscuglio ho nuovamente determinato il coefficente E nella stessa regione dello spettro.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Tabella II.

Soluz. in CS_2	conc.	E ($\mu\mu = 460$)
di I	0.4 ‰	0,56
di Se amorfo	satura a 25°	0,49
dei due elementi	volumi eguali delle soluz. preced.	0,53

La somma dei coefficenti di estinzione delle due soluzioni di iodio e selenio è 0,56 + 0,49 = 1.05. Ora, poichè la concentrazione dei due elementi nel miscuglio è metà di quella delle loro singole soluzioni, dato che nessun fenomeno chimico intervenga che possa alterare il potere di assorbimento, anche il coefficente E del miscuglio dovrà essere metà ciò che, nei limiti degli errori sperimentali, appunto si verifica.

Naturalmente le soluzioni di iodio in CS_2 non variano sensibilmente di colore se si agitano con selenio metallico (insol. in CS_2). Nemmeno per le soluzioni di iodio in CCl_4 mi è stato possibile di osservare cambiamenti apprezzabili di colore quando vengano cimentate con selenio: si sa infatti che esso è insolubile in CCl_4.

Alla fine della sua breve Nota, Beckmann considera la regolarità da me accennata secondo cui già in soluzione la complessità molecolare del selenio sarebbe tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni; a questo proposito ho io stesso dichiarato [1] che se la temperatura può avere influenza sulla complessità molecolare essa non è il solo elemento da cui dipenda e mi proponevo, estendendo le ricerche, di indagare qual parte vi abbiano la natura del solvente e le altre condizioni sperimentali.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII 1° sem., pag. 465.

Sarà poi interessante di stabilire se, come è stato dimostrato per lo zolfo (1), anche per il selenio le diverse modificazioni allotropiche possiedono la stessa grandezza molecolare, ben inteso quando si operi in condizioni opportune.

CONCLUSIONI.

1. Il peso molecolare del selenio in soluzione nello iodio è dell'ordine di grandezza Se_2; questo valore si raggiunge per altro a concentrazioni superiori al 5 %: in soluzione più diluita si ottengono valori più bassi.

2. Il selenio che cristallizza dalle soluzioni iodiche è insolubile in solfuro di carbonio ed appartiene verosimilmente alla modificazione metallica.

3. La variazione di colore che interviene nelle soluzioni iodiche violette solfocarboniche per scuotimento con selenio amorfo, non deve di necessità attribuirsi ad una combinazione fra i due elementi, ma si spiega ammettendo che lo spettro di assorbimento della soluzione rosso-bruna del miscuglio, sia come la sovrapposizione dei due spettri di assorbimento delle soluzioni violetta dello iodio e gialla del selenio in solfuro di carbonio.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope* (2). Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In seguito ad alcune esperienze sui corpi fototropi, già descritte da uno di noi in una Nota precedente (3), abbiamo pensato a preparare il campo a più estese considerazioni su questo argomento, cercando nella stessa classe di sostanze, gli idrazoni, nuovi corpi fototropi. Ci siamo proposti di esaminare sia quelli già noti ma non ancora bene osservati sotto questo punto di vista, sia quelli non ancora preparati finora.

Una ricerca sistematica in questo senso, dato il gran numero dei composti da esaminare, non è cosa breve e noi siamo ben lontani dall'averla condotta a termine; per ora rendiamo noto quanto abbiamo fatto sperimentando con tre idrazine: la α- e la β-naftilidrazina e la *p*-totilidrazina, e con le seguenti aldeidi: benzoica, anisica, cinnamica, *p*-toluica, cuminolo, piperonale.

Le conclusioni d'indole generale che si possono ricavare finora dalle nostre esperienze sono le seguenti: sono fototropi tutti i β-naftilidrazoni pre-

(1) Gloss, Journ. of Phys. Chem. *2*, pag. 421. - C. C. 1899, *1*, pag. 97; Smith e Holmes, Z. phys. Chem. *42*, pag. 475; Popoff, C. C. 1903, *2*, pag. 1265; Arostein e Meihuizen Z. phys. Chem. *30*, p 153.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Questi Rendiconti, (1909) I, 694.

parati. mentre che non lo è nessuno degli α-; è questa per ora la sola relazione che si conosca, negli idrazoni, fra la costituzione e la proprietà d'essere fototropi. Dei 15 idrazoni esaminati ve ne sono 8 più o meno fototropi; lo scoloramento al buio a temperatura ordinaria dura, a seconda delle sostanze, da qualche ora a qualche giorno; più spiccato è il fenomeno e tanto più rapida avviene questa retrocessione. Lo scoloramento per opera del calore avviene a temperature che variano da 80° a 145°.

Parte sperimentale.

1. *α-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5 . CH = N — NH . C_{10}H_7$.

Venne preparato, come indica E. Fischer (1), da una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina e benzaldeide, e cristallizzato dall'alcool. Fuse, come indica quell'A., a 145°. È giallo chiaro, in aghi splendenti, *non fototropo.*

2. *α-naftilidrazone dell'anisaldeide* $CH_3 . O . C_6H_4 . CH = N — NH . C_{10}H_7$.

Mescolando una soluzione debolmente acida di α-naftilidrazina con poca anisaldeide si forma una massa oleosa che agitando cristallizza. Dall'alcool cristallizza in aghetti giallognoli, splendenti. Fonde nettamente a 176°; *non è fototropo.* Non risultandoci che sia stato preparato, abbiamo fatta una determinazione d'azoto;

	Calcolato	Trovato
N %	10,15	10,25

3. *α-naftilidrazoue del cuminolo* $(CH_3)_2 CH — C_6H_4 — CH = N . NH . C_{10}H_7$.

Non sembra sia stato preparato finora; si ha come il precedente e cristallizza dall'alcool in aghetti giallognoli, che si dispongono in aggruppamenti voluminosi P. F. 159°; *non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9.72	9,83

4. *α-naftilidrazone dell' aldeide cinnamica*
$C_6H_5 CH = CH — CH = N — NH . C_{10}H_7$.

Non ci risulta sia stato preparato; si ottiene come gli altri; dall'alcool si separa in polvere cristallina gialla. P. F. 165°; *non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,30	10,24

Tentammo di preparare gli analoghi composti del piperonale, vanillina, citrale, carvone, mentone, *p*-tolualdeide, ma non ottenemmo che delle masse oleose che non si riuscì a far cristallizzare.

(1) Liebigs Annalen, *232*, 241.

5. *β-naftilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5CH=N.NH.C_{10}H_7$.

Preparato da E. Fischer (1) come l'altro. Cristallizza dall'alcool in fogliette bianche, splendenti p. f. 192° (secondo E. Fischer 194°). *Alla luce del sole si colora* in due o tre minuti in rosa chiaro. La colorazione scompare al buio in 4 o 5 giorni; per riscaldamento si scolora completamente verso i 120°. Non ci risulta che la fototropia di questo corpo fosse stata osservata.

6. *β-naftilidrazone dell'anisaldeide* $CH_3.O.C_6H_4.CH=N-NH.C_{10}H_7$.

Si prepara col solito metodo; cristallizza dall'alcool in polvere bianca leggerissima; p. f. 176°. S. Rothenfusser, che ha preparata questa sostanza (2), dice che è giallognola e che fonde a 187°; pure, noi crediamo esser certi del nostro dato. La sostanza *è fototropa*; al sole si colora distintamente in due o tre minuti in rosa. Riscaldando, si colora verso i 130°; al buio retrocede in 3 o 4 giorni. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,15	10,24

7. *β-naftilidrazone del cuminolo* $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH=N.NH.C_{10}H_7$.

Non ci risulta che sia stato preparato. Si separa dall'alcool in fogliette bianche leggerissime; fonde a 184°. *È fototropo*; al sole in due o tre minuti assume una distinta colorazione rosa, che perde, tenuto al buio, in pochi giorni. Per riscaldamento si scolora completamente a 110°-115°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	9,72	9,86

8. *β-naftilidrazone dell'aldeide cinnamica*
$C_6H_5.CH=CH.CH=NH.C_{10}H_7$.

Dall'alcool si separa una polvere gialla, leggerissima, all'aspetto assai simile all'α-naftilidrazone della stessa aldeide. P. F. 193° (secondo S. Rothenfusser (3) che ha già preparato la stessa sostanza, p. f. sarebbe 188°). Lo stesso A. notò che si colora alla luce; infatti *è fortemente fototropo*, tanto che in un minuto, al sole, assume un intenso colore cioccolato. Al buio retrocede in circa 30 ore; per riscaldamento si scolora verso i 105°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10.30	10,18

(1) Centralblatt, 1903, II, 427.
(2) Centralblatt, 1907, II, 1513.
(3) Ibidem.

S. Rothenfusser (l. c.) ha inoltre preparato i β-naftilidrazoni del piperonale, della vanillina, del citrale e del carvone. Sembra, da ciò che dice questo A., che gli ultimi tre siano fototropi; tentammo di prepararli, come pure gli analoghi composti del mentone e dell'aldeide *p*-toluica, ma non ottenemmo che masse oleose che non riuscimmo a far cristallizzare.

Tutti i *p*-tolilidrazoni, di cui segue la descrizione, sono stati preparati partendo dal cloridrato dell'idrazina e dalle aldeidi corrispondenti.

9. p-*tolilidrazone della benzaldeide* $C_6H_5\,CH=N-NH\,C_6H_4\,.\,CH_3$.

Venne già preparato da C. Reutt e B. Pawlewski (1); secondo questi A. cristallizza dall'alcool in granelli e corte foglie color della sabbia, fonde a 114°, si colora alla luce in rosso con abbassamento del p. f. a 101°. Noi l'abbiamo invece ottenuto dall'alcool in bellissimi aghi sericei, di un giallo chiarissimo; esposto al sole *diventa rosso* in 4 o 5 minuti; retrocede al buio in qualche giorno, per riscaldamento si scolora fra 105° e 110°. Fonde, anche se previamente esposto al sole, nettamente a 125°. Del resto, tale punto di fusione coincide con quello dato da O. Schlenk (2); questo A. dice che la sostanza si colora all'aria; infatti questo idrazone, come abbiamo noi pure notato, si colora in rosso all'aria; questo fatto sembra dovuto più a processi di ossidazione, favoriti dall'umidità, che all'azione della luce, ed è in ogni caso indipendente dalla fototropia. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	13,34	13,41

10. p-*tolilidrazone dell'anisaldeide.*

$$CH_3O-C_6H_4-CH=N.NH-C_6H_4\,.\,CH_3.$$

Non ci risulta sia stato preparato finora. Dall'alcool si ha in magnifiche scagliette allungate, color giallo limone; p. f. 136°; *non è fototropo.* Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,67	11,75

11. p-*tolilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$C_6H_5\,CH=CH-CH=N\,.\,NH\,C_6H_4CH_3$$

Non risulta preparato finora. Dall'alcool si ha in aghi leggerissimi, voluminosi, color giallo canarino. *È fortemente fototropo*; in due minuti al sole assume un intenso colore cioccolato; al buio retrocede in 7 od 8 ore. Per riscaldamento si scolora a 140°-145°. Fonde nettamente a 155°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,87	11,97

(1) Centralblatt, 1903, II, 1432.

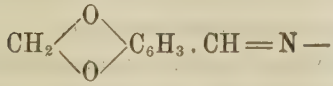
(2) Centralblatt, 1908, II, 689.

12. p-*tolilidrazone del cuminolo* $(CH_3)_2 . CH . C_6H_4 CH = N . NH . C_6H_4 CH_3$.

Dall'alcool in aghi leggermente giallognoli, voluminosi; arrossa all'aria per fenomeni di ossidazione. *È fortemente fototropo*; in due minuti, al sole, diventa rosso; al buio retrocede in 10 ore circa. Si scolora per riscaldamento a circa 80°. Fonde a 137°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,11	11,22

13. p-*tolilidrazone del piperonal*



Dall'alcool in minutissimi aghi bianchi. *È fortemente fototropo*; arrossa intensamente al sole in un minuto o poco più; al buio retrocede in 12 ore; per riscaldamento si scolora a 110°-115°. P. F. 123°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	11,03	11,09

14. p-*tolilidrazone dell'aldeide* p-*toluica*

$CH_3 . C_6H_4 . CH = N — NH . C_6H_4 . CH_3$.

Dall'alcool in scagliette bianche; un poco alterabile all'aria: diventa giallognolo, con tendenza al rosso. *Non è fototropo*. Fonde a 151°; analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	12,50	12,50

15. p-*tolilidrazone della vanillina* $C_6H_3(OH)(OCH_3) CH = N . NH C_6H_4 CH_3$.

Versando nella soluzione acquosa del cloridrato di *p*-tolilidrazina una soluzione alcoolica di vanillina (vol. 2 della 1ª e vol. 1 della 2ª soluzione), tutto si rapprende in una massa butirrosa. Il composto è insolubile in acqua, etere di petrolio; assai solubile in alcool e benzolo. Cristallizza da una miscela di 2 vol. d'acqua e 1 vol. d'alcool, in lunghi aghi sottilissimi, voluminosi, bianchi; p. f. 127°. *Non è fototropo*. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N %	10,94	11,16

Tentammo poi di preparare i *p*-tolilidrazoni del mentone, carvone, citrale, ma non li avemmo cristallini neppure operando con quantità esattamente molecolari, e aggiungendo le quantità calcolate di acetato sodico.

Queste esperienze verranno estese ad altre serie di idrazoni, avendo speciale considerazione alle eventuali relazioni fra la costituzione chimica e la fototropia.

Chimica. — *Sopra alcune reazioni della Bz-3-Metil-Pr-3-3-2-trimetilindolenina.* Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

In continuazione alle nostre ricerche sulle indolenine e sulle metilenindoline e sopra tutto come seguito ad una Nota pubblicata da Plancher nei Rendiconti della Società chimica di Roma (1) abbiamo ripreso queste ricerche che da lungo tempo nostro malgrado avevamo interrotte.

Plancher ha detto in quella Nota i motivi per cui egli ha dato a questi corpi il nome e la costituzione di indolenine; ragioni per cui egli fin da molto tempo ritiene che questa formula si presenti in tautomeria colla formula di metilenindoline come sostiene anche Konschegg (2) ma che quest'ultima non debba ritenersi come esclusiva; di più ha messo in rilievo che egli riteneva che alcune di queste basi possedessero più spiccata la tendenza a presentare questa tautomeria, mentre altre si comportavano nettamente come metilindolenine.

Fu così che credemmo riprendere in esame un campione la Bz-metiltrimetilindolenina preparata da tempo dal dott. Ferrari in questo laboratorio, ma non pubblicata (3).

Questa base dà, secondo Konschegg, un acetilderivato e un benzoilderivato, inoltre con acido nitroso dà un prodotto greggio che possiede le reazioni di una nitrosoammina.

Questi fatti non erano nuovi, erano stati constatati con altre indolenine ed avevano condotto uno di noi, presso a poco alle conclusioni di Konschegg, molti anni or sono. Ma era stato altresì dimostrato che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulle indolenine era una ossima e non già una nitrosoammina e che in alcuni casi il benzoilderivato anzichè avere la composizione: (BH = Base) $B.COC_6H_3$ aveva quella BHC_6H_5COOH, pur non essendo un sale, un benzoato; aveva cioè una molecola di acqua in più dei veri benzoilderivati (4), Konschegg riteneva concludente per la formula di amina secondaria, il fatto che nella metilazione di questa base si forma una miscela di ioduro e di iodometilato della base primitiva.

Non allo scopo di escludere la formula metilenindolinica per queste basi, ma per dare il vero valore a quest'ultimo argomento, riservandomi di discuterlo in seguito più dettagliatamente, debbo dire fin d'ora che la prova

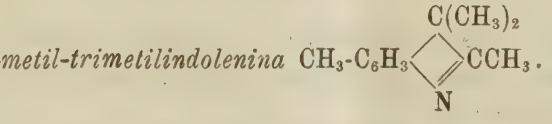
(1) R. Soc. Chim. Roma, III, 152.
(2) Monatshefte f. Chemie XXVI, 937; XXVII. 253.
(3) R. Soc. Chim. Roma, III, 156, vedi nota.
(4) Gazz. Chim. it., XXIX, I, 12.

di Pinner e Franz [1] non sembrami applicabile a questa serie. Può esistere una differenza di comportamento nella metilazione tra una base secondaria ed una terziaria solo nel caso in cui il composto che si forma dalla terziaria è un vero composto quaternario ammonico, altrimenti no. Se infatti si applicasse alla base di Fischer, la trimetilmetilenindolina, che è certamente terziaria, si avrebbe anche da essa la formazione dell'iodidrato della base primitiva, più una miscela della base primitiva e di etil e di isopropilidentrimetilindoline parte libere, parte salificate allo stato di iodidrato.

Riprendendo poi in esame questa base abbiamo potuto dimostrare che essa dà un benzoilderivato analogo a quello della trimetilindolenina, cioè con una molecola d'acqua in più di un benzoilderivato comune.

Inoltre abbiamo potuto dimostrare con tutta una serie di reazioni, che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sulla base predetta è una ossima analoga a quelle delle indolenine già descritte.

Parte sperimentale.

3-Bz-*metil-trimetilindolenina*  .

Gr. 10 di metilisopropilchetone e gr. 13 di *p*-tolilidrazina mescolati, separano acqua riscaldandosi, e la loro reazione si completa rapidamente se portati dopo la reazione spontanea a circa 100°. Il tolilidrazone così formatosi diluito con etere e seccato con solfato di magnesio anidro bolle a 175° e 38 mm.; è di colore leggermente giallo e imbrunisce all'aria.

Condensando questo tolilidrazone con 5 parti di cloruro di zinco anidro a 180° col metodo di Fischer si ha sviluppo di vapori e formazione di una massa bruna resinosa. Trattata la massa con potassa ed estratta con etere si separa un olio dal quale l'acido cloridrico estrae una base che liberata e seccata su potassa fusa in soluzione eterea bolle nel vuoto a 126° e 15 mm. di pressione. Migliore rendimento e quasi quantitativo si ha operando in soluzione alcoolica.

A gr. 70 di cloruro di zinco sciolto in 48 di alcool assoluto si aggiungono 20 gr. di tolilidrazone e si scaldano a bagno maria a ricadere per 36 ore in corrente di idrogeno.

La massa fredda venne diluita con acqua ghiacciata e quindi trattata con potassa in eccesso ed estratta con etere. L'etere venne evaporato e la base ripresa con acido cloridrico al 5 %; liberata di nuovo e seccata su

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 38, 1539.

potassa, fu distillata due volte nel vuoto a 137° e 30 mm. e 124° a 13 mm.

Appena distillato è un olio incoloro che arrossa all'aria. Il suo picrato $C_{12}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$ si ottiene mescolando le quantità calcolate di acido picrico e di base e cristallizzandolo dall'alcool assoluto, fonde a 197°-198° e si presenta in due forme cristalline; minuti cristalli aghiformi che sotto l'alcool si trasformano a poco a poco in grossi cristalli di aspetto rombico.

Benzoilderivato. — Trattando la base con cloruro di benzoile (5 parti in soluzione di soda al 10 % a poco a poco ed agitando a freddo, si forma una massa vischiosa rossa che estratta con etere e lavata ripetutamente con soluzione di carbonato potassico fino a scomparsa del color rosso e seccata con carbonato di potassa calcinato dà per evaporazione un residuo che per aggiunta di etere di petrolio solidifica. Cristallizzato ripetutamente dall'etere di petrolio si presenta sotto forma di bei prismi incolori assai rifrangenti e brillanti che fondono a 107°.

Calcolato % per $C_{19}H_{21}O_2N$		Trovato %
H	7,12	7.56
C	77,29	77,37

Insieme a questo benzoilderivato, in quantità minima se ne forma un altro il quale si separa dal ligroino in aghi minuti e ricristallizzato si porta a fondere a 158°-160°.

All'analisi ha dato dei valori che si accostano a quelli richiesti per un composto contenente una molecola d'acqua in meno; ma non è ancora perfettamente puro.

Calcolato % per $C_{19}H_{19}ON$		Trovato %
H	6,85	6,89
C	82,31	79,46

Su questo derivato intendo ritornare con maggior copia di materiale.

Azione dell'acido nitroso sulla 3-Bz-*metiltrimetilindolenina.* — Per azione dell'acido nitroso su questa base, sia in soluzione acetica che in soluzione solforica diluita, si ha un prodotto grezzo che dà in modo non ben distinto la reazione di Liebermann delle nitrosoammine. Se però si purifica il prodotto, questo non dà più la reazione suddetta, ma è un isonitrosocomposto.

Due parti di base sciolte in 10 parti di acido acetico glaciale e raffreddate fortemente con ghiaccio, si trattano con una soluzione satura acquosa di nitrito potassico, in eccesso.

L'ossima formatasi si comincia a depositare quasi subito e la precipitazione dopo alquanto tempo si compie diluendo gradualmente con acqua. Il rendimento è quantitativo e il prodotto ottenuto fonde così greggio a 204°-

205°. Ricristallizzato ripetutamente dal benzolo si presenta in cristalli aciculari giallicci e fonde a 214°.

Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{14}ON_2$	Trovato °/₀
H 6,97	7,07
C 71,28	71,07

Acetilderivato dell'ossima. — G. 5 di ossima e gr. 25 di anidride acetica si scaldano a lieve calore fino a che un saggio trattato con soluzione di carbonato sodico non si solidifichi. Per diluizione e aggiunte di carbonato sodico diluito si separa l'acetilderivato solido che ricristallizzato dall'alcool ripetutamente, fonde a 129°-130° e si presenta in prismetti incolori. La sua composizione corrisponde a quella dell'acetilderivato $C_{12}H_{13}ON_2 . CO CH_3$.

Calcolato °/₀ per $C_{14}H_{16}O_2N_2$	Trovato °/₀
H 6,55	6,92
C 68,85	68,82

Bz-p-*metildimetilindolenin-α-formonitrile.* — Per azione inoltrata dell'anidride acetica sui due prodotti precedenti si forma questo nitrile. Gr. 18 di ossima e gr. 130 di anidride acetica furono fatti bollire a ricadere per 36 ore circa. Fu scomposta a freddo l'anidride acetica con carbonato sodico indi si estrasse il prodotto con etere e lo si distillò al vapor d'acqua. Riestratto con etere, seccato e distillato nel vuoto passò tutto a 144°-145° e 13 mm. Lasciato a sè solidificò in una massa cristallina che venne ricristallizzata dal benzolo Grosse tavole rombiche incolore fondenti a 50°-51°. È solubilissimo nei comuni solventi, ha odore gratissimo e molto sentito.

Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{12}N_2$	Trovato °/₀
H 6,56	6,72
C 78,19	78,52

p-Bz-*metil-ββ-dimetil-α-formamidossima.* — Per provare la natura nitrilica del prodotto ne fu preparata la amidossima corrispondente per azione della idrossilammina. Gr. 2 di nitrile vennero sciolti in circa 100 cc. di acqua alcoolica e si aggiunsero gr. 2 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,5 di carbonato sodico. La soluzione fu tenuta per 24 ore in stufa ad acqua alla temperatura di 50°-70°.

Si separò un prodotto cristallino incoloro che ricristallizzato due volte dall'alcool fuse a 172°-173°.

Ha la composizione dell'amidossima corrispondente:

$$C_{12}H_{12}N_2H_2NOH .$$

Calcolato °/₀ per $C_{12}H_{15}ON_3$	Trovato °/₀
H 6,9	7,06
C 66,36	66,43

Saponificazione del nitrile. — Come è noto questi nitrili si saponificano in modo piuttosto complesso cosicchè per idrolisi eliminano HCN e dànno l'indolinone corrispondente e solo si forma in traccie l'acido carbonico corrispondente. In questo caso la saponificazione procede in modo ancora non ben definito. Si hanno due prodotti di cui uno ha la composizione dell'indolinone corrispondente e l'altro pure della stessa composizione differisce però nei caratteri.

Gr. 9 di nitrile si pongono a ricadere per 12 ore con 50 cc. di potassa alcoolica al 20 %. Il prodotto della reazione saturato con anidride carbonica secca e filtrato, fu distillato in corrente di vapore. Passò dapprima l'alcool e quindi una soluzione incolora molto volatile di gratissimo odore di limonene, che solidificava già nel refrigerante. Questa sostanza cristallizzata dall'etere di petrolio leggiero si separa in aghi minuti fondenti a 81°-82°. Essa si forma in piccole quantità.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$	Trovato %
N 8,00	8,24

Nel pallone della distillazione resta un prodotto in quantità preponderante che cristallizza dall'acqua per raffreddamento. Separato per filtrazione, cristallizzato dall'alcool si presenta in grossi prismi incolori quasi inodori fondenti a 146°-147°.

La sua composizione corrisponde a quella dell'indolinone però non dà la nota reazione di Brunner con acido solforico e bicromato solido.

Calcolato % per $C_{11}H_{13}ON$	Trovato %
H 7,43	7,70
C 75,4	75,69
N 8,0	8,41

Lo studio di questa reazione e dei suoi prodotti verrà ripreso con maggiore quantità di sostanza. Le ricerche predette dimostrano che il benzoilderivato di questa base ha gli stessi caratteri di quello corrispondente non metilato nel nucleo benzolico (1) e che il suo prodotto coll'acido nitroso non è una nitrosoammina ma bensì un'ossima.

Dall'esame dei caratteri della base libera si può dire che essa si avvicina più delle altre indolenine ai caratteri delle metilenindoline.

(1) Gazz. Chim. It., XXIX, I, 113.

Chimica. — *L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati*[1]. Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una ricerca sull'isomorfismo del selenio e del tellurio da me eseguita fino dal 1906 [2] ho osservato che se due soluzioni, una di tellurato acido di rubidio, l'altra di seleniato acido di rubidio, vengono mescolate per modo che vi sia un forte eccesso di seleniato, si ottengono per evaporazione dei bellissimi cristalli monoclini i quali dimostrano all'analisi di contenere tanto tellurio che selenio. Sono dei cristalli di miscela per quanto la variabilità dei rapporti non venne trovata, in quelle prime esperienze, molto forte. E poichè il tellurato acido di rubidio $RbHTeO_4 + {}^1/_2 H_2O$ perde facilmente di peso per eliminazione di acqua, quando venga riscaldato a 120°, mentre che il seleniato $RbHSeO_4$ è anidro e non perde di peso a 120°, si deve ritenere che i cristalli misti da me ottenuti appartengono al tipo del seleniato, perchè a 120° non perdono di peso.

Il motivo che mi aveva spinto a tale studio era quello di riscontrare se i seleniati ed i tellurati potessero dare miscela isomorfa tra loro, fatto che fino ad allora era stato negato. Le ricerche che oggi rendo note hanno lo scopo di definire meglio i risultati sopra esposti, ciò che mi è stato possibile mediante la determinazione della solubilità dei cristalli ottenuti a 25° dalle miscele del tellurato e seleniato.

Seleniati e tellurati. — Nella Nota accennata ho fatto osservare come la preparazione del tellurato acido di rubidio che si fa mescolando le soluzioni acquose di acido tellurico con la quantità teorica di carbonato o di idrato di rubidio, non dia luogo alla deposizione di un prodotto unico ben definito; ma se si analizzano i diversi prodotti che si ottengono la loro composizione varia tra la formola del tellurato acido $RbHTeO_4 + {}^1/_2 H_2O$ e quella del pirotellurato $Rb_2Te_2O_7$. Le soluzioni reagiscono alcaline. Per mescolare perciò in rapporti variabili il seleniato al tellurato io partivo da soluzioni miste di acido tellurico e selenico e poi aggiungevo una soluzione di idrato di rubidio (o carbonato) per modo da formare esattamente i seleniati e tellurati. Le soluzioni vennero evaporate a lieve calore fino alla deposizione di una piccola quantità di cristalli e poscia agitate in termostato alla temperatura costante di 25° per circa venti giorni in modo da stabilire un perfetto equilibrio fra la soluzione ed i cristalli di fondo. Dopo di che

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.
(2) Gazz. chim. italiana, XXXVI, *b*, 465 (1906).

venne prelevato per ogni soluzione un volume noto, ed i cristalli vennero separati dalla soluzione e lavati rapidamente tre o quattro volte con poca acqua per togliergli la soluzione madre. Tanto nei cristalli che nelle soluzioni venne determinato coi metodi noti il tellurio ed il selenio, e dalle loro quantità si risalì a quella del tellurato e seleniato presenti. Se le soluzioni contengono il seleniato in quantità maggiore di una molecola per una di tellurato reagiscono acide e si depositano dei cristalli ben definiti, lucenti, tutti dello stesso sistema cristallino (monoclini); scaldati a 120° in stufa ad aria non perdono di peso, dimostrando così di appartenere al tipo del seleniato: se le soluzioni sono più povere in seleniato reagiscono alcaline e il primo deposito che si ottiene è costituito da una polvere cristallina, opaca, che perde di peso a 120° e che all'analisi dimostra di non contenere selenio; è dunque costituita da solo tellurato.

I dati riportati in questa tabella si riferiscono alle soluzioni depositanti cristalli misti alla temperatura di 25°.

$t = 25°$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole % di seleniato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1+C_2}$	Molecole % di seleniato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSeO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSeO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2		
1	76.46	39.505	332.87	142.05	70.09	51.55
2	95.82	35.300	417.15	126.93	76.67	52.22
3	171.70	22.98	747.5	82 623	90.05	53.95
4	462.80	5.00	2014.8	17.98	99.12	56.33
5	859.30	3.40	3741.0	12.225	99.67	67.46

Solfati e tellurati. — Nessun dato esiste finora nella letteratura scientifica riguardo alla possibilità di isomorfismo tra solfati e tellurati. Tutte le ricerche eseguite sono rimaste infruttuose (1), Poichè le prove eseguite col seleniato acido di rubidio hanno dato buoni risultati io ho tentato anche di eseguire delle ricerche col solfato acido di rubidio con esito positivo, perchè dalle soluzioni di solfato e tellurato si depositano dei cristalli i quali contengono zolfo e tellurio ed appartengono al tipo $MHRO_4$.

Le esperienze vennero eseguite nell'identico modo di quelle sopra riferite. L'analisi venne eseguita riducendo con acido cloridrico il tellurato a tellurito, poi precipitando il tellurio col cloridrato d'idrazina, e determinando l'acido solforico nel liquido filtrato mediante cloruro di bario. Anche qui si osserva il fatto che le soluzioni miste le quali contengono meno di una

(1) Vedi le mie Note nella Gazz. chim. italiana. XXXVI, *b*, 457 e 465.

molecola di solfato per una di tellurato depositano esclusivamente il tellurato, mentre quelle più ricche in solfato dànno un deposito di bellissimi cristalli appartenenti tutti alla stessa forma cristallina e che riscaldati a 120° non perdono di peso. Il fatto è posto in evidenza dalla prima esperienza della tabella qui riportata. I cristalli deposti sono una miscela evidente di tellurato acido di rubidio e di altri cristalli contenenti tellurato e solfato la soluzione da cui si depositarono contiene 51.41 mol. % di solfato.

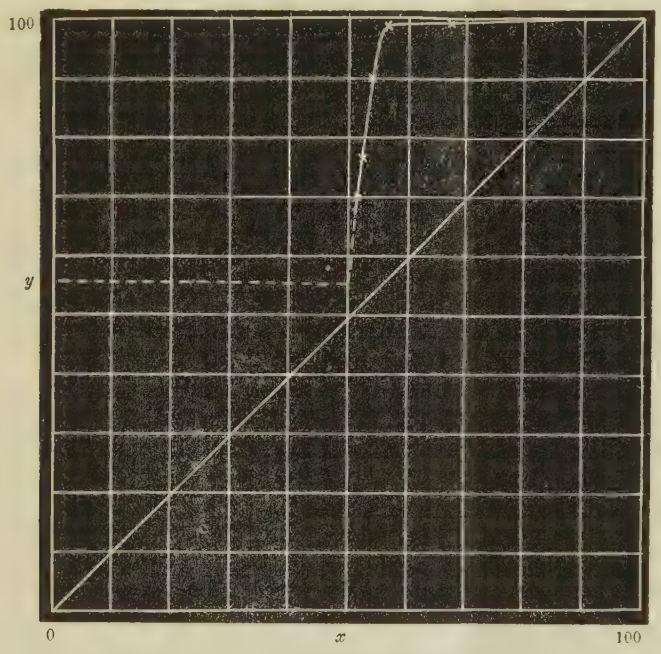


Fig. 1.

$t = 25°$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole % di solfato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole % di solfato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2		
1	26.675	38.403	146.1	138.1	51.41	47.91
2	32.117	31.58	175.92	113.55	60.77	50.33
3	42.917	26.764	235.07	96.24	70 95	50.74
4	59.074	20.182	323.57	72.57	81.68	50.99
5	498.25	0.02887	2729.1	0.1063	99.99	52.52

I risultati che si possono dedurre da queste esperienze sono:

1°. Il seleniato ed il tellurato acido di rubidio formano indubbiamente cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato. La miscibilità allo

stato solido riscontrata sperimentalmente varia da 51.55 a 67.46 molecole per 100 di miscela. Con soluzioni più ricche in seleniato di quella riferita al n. 5 si potranno ottenere cristalli a concentrazione maggiore di seleniato fino ad arrivare al seleniato puro. D'altra parte esiste un limite alla concentrazione in tellurato dei cristalli misti, perchè tutte le soluzioni contenenti all'incirca una quantità di tellurato maggiore di 50 molecole per cento, non depositano cristalli misti, ma sì bene il puro tellurato. L'isoterma di solubilità ha dunque la forma corrispondente al tipo 5° di Bakuis Roozeboom (1); soltanto che è pos sibile un solo ramo di curva, quello corrispondente ai cristalli del tipo del seleniato: l'altro, quello corrispondente ai cristalli del tipo tellurato coincide praticamente con l'asse delle *y*.

Non sono note finora misure cristallografiche sul seleniato acido di rubidio e sul tellurato per poter fare il confronto coi cristalli di miscela: nè ritengo sia facile poterle compiere perchè i sali puri hanno cristalli non molto netti. L'isoterma di solubilità ha tutte le caratteristiche dei sali isodimorfi. La prova chimica dell'isomorfismo dei seleniati e tellurati si può dunque ritenere come stabilita. Certo che la prova cristallografica avrebbe in questo caso una grande importanza.

2°. Più difficile risulta la interpretazione dei dati riferentisi alle prove di miscibilità dei solfati e tellurati. Se non esistessero i dati della esperienza n. 5 io riterrei senz'altro che si ottenga un sale doppio $RbHTeO_4 + RbHSO_4$, perchè la miscibilità allo stato solido potrebbe ritenersi costante, potendosi attribuire la piccola variabilità dei rapporti ad errori analitici. L'esperienza n. 5 però denota una tendenza alla formazione di cristalli misti, benchè si possa osservare che per raggiungere tale risultato occorra impiegare una soluzione contenente una quantità grandissima di solfato in confronto al tellurato: così pure una piccola prova di formazione di cristalli misti risiede nel fatto che crescendo progressivamente il contenuto in solfato nella soluzione, cresce lievemente, ma regolarmente, anche la percentuale nei cristalli: un errore analitico avrebbe probabilmente dato luogo a delle oscillazioni nei risultati.

Faccio inoltre osservare come la tendenza a dare miscela isomorfa diminuisca nelle serie omologhe del sistema periodico con l'aumentare delle differenze nei pesi atomici della serie considerata, come sarebbe appunto qui il caso degli elementi S, Se, Te.

Non esistono misure cristallografiche sul solfato acido di rubidio, quindi anche in questo caso manca la prova cristallografica. Nemmeno la prova chimica si può ritenere sufficientemente raggiunta: tuttavia è già notevole il fatto finora mai constatato della possibilità che solfato acido e tellurato acido di rubidio possano depositarsi in cristalli unici da soluzioni di miscela.

(1) Zeit. phys. Chemie, *8*, 526 (1891).

Chimica vegetale — *Nuove ricerche sulla funzione fisiologica dell'acido cianidrico nel Sorghum vulgare* (1). Nota di C. Ravenna e M. Zamorani, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente sono state descritte da uno di noi (2) alcune esperienze eseguite allo scopo di studiare il significato dell'acido cianidrico nel *Sorghum vulgare*. La ricerca fu condotta allora esclusivamente sulle foglie staccate dalle piante e si può così brevemente riassumere: quando le foglie venivano immerse colle guaine in una soluzione nutritiva contenente un idrato di carbonio (glucosio o saccarosio) e si tenevano per un certo periodo di tempo al buio, si notava che il loro contenuto in acido cianidrico era superiore a quello delle foglie poste in condizioni simili, ma senza idrato di carbonio. Altrettanto avveniva immergendole in soluzioni relativamente concentrate di nitrati. Aumenti notevoli, dalla quantità iniziale, si ottennero nelle foglie raccolte la sera in confronto di quelle raccolte al mattino. Invece, ponendo le foglie in condizioni di esclusione di carboidrati, sia facendole vivere in soluzione nutritiva al buio, sia in ambiente privo di anidride carbonica, alla luce, si osservarono forti diminuzioni. Altrettanto successe per le foglie private dell'alimento azotato (nitrati). Questi risultati ci portarono alla conclusione che l'acido cianidrico nel *Sorghum vulgare* prendesse origine direttamente dagli idrati di carbonio e dai nitrati e che, riguardo alla funzione fisiologica, potesse essere, anche in questo caso, applicabile l'ipotesi emessa da M. Treub in seguito a ricerche sperimentali (3) e cioè che l'acido cianidrico rappresenti il primo prodotto organico che si origina nella sintesi delle sostanze proteiche.

Allo scopo di portare qualche altro fatto in appoggio a quanto era stato osservato, abbiamo ripreso, fin dall'anno scorso, lo studio dell'argomento, il cui risultato è una ulteriore conferma delle precedenti supposizioni.

Poichè, secondo le attuali vedute, i corpi amidati sono i termini di passaggio nella formazione delle sostanze proteiche, noi pensammo che l'elaborazione dell'azoto nelle piante potesse avvenire secondo il seguente schema:

Nitrati
↓
Acido cianidrico
↓
Corpi amidati
↓
Sostanze proteiche

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, 37, 2, 586 (1907).

(3) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg. vol. 13, pag. 1 (1896); ibid. (vol. 19), 2ª serie, vol. 4°, pag. 86 (1904); ibid., vol. 6°, pag. 79 (1907).

Se così fosse realmente, fornendo come alimento azotato esclusivamente un amide o un acido amidato ai vegetali in cui l'acido cianidrico rappresenta un materiale di sintesi, questi dovrebbero costituire le sostanze proteiche senza il passaggio attraverso ai termini precedenti; si giungerebbe perciò ad ottenere piante naturalmente cianogetiche, sprovviste del principio in questione.

Di questa supposizione abbiamo cercato di dare la dimostrazione sperimentale nutrendo alcune piante di sorgo coll'asparagina. Fu prescelta tale sostanza perchè è grandemente diffusa nelle piante e perchè si attribuisce ad essa un ufficio preponderante nel metabolismo delle sostanze proteiche.

Una delle difficoltà nel fare assorbire alle piante l'asparagina, è data dalla grande rapidità colla quale essa subisce la fermentazione ammoniacale. Era quindi necessario che il mezzo di coltura fosse sterilizzato. A tale scopo facemmo un primo tentativo, servendoci di una disposizione di apparecchio che aveva già dato buoni risultati ad uno di noi (1). I recipienti adoperati sono palloni della capacità di un litro, muniti di una tubulatura laterale come nei palloni Pasteur-Hansen. Il collo, lungo tredici centimetri e largo tre, porta, a tre centimetri dalla base una strozzatura, sulla quale viene posto un tampone di cotone; un altro tampone chiude l'estremità superiore del collo. Il pallone, per mezzo della tubulatura laterale congiunta ad un tubo di gomma che può chiudersi con tappo, viene riempito per metà colla soluzione nutritiva e si sterilizza in autoclave; quindi, per mezzo di un altro pallone preparato nello stesso modo e congiunto al primo per le tubulature laterali, si aggiunge tanta soluzione fino a bagnare il tampone inferiore. I semi si sterilizzavano tenendoli immersi per un quarto d'ora in una soluzione di sublimato all'uno per cento contenente altrettanto acido cloridrico; poi si lavavano ripetutamente con acqua distillata sterilizzata. Essi venivano posti poi, con ogni precauzione asettica, sul tampone inferiore del pallone; un seme per ogni pallone. Iniziata la germinazione, la radichetta perforava il tampone inferiore e andava a pescare nel liquido sterilizzato, mentre la piumetta si apriva generalmente la via tra il cotone superiore e la parete interna del collo.

La soluzione nutritiva adoperata per queste esperienze aveva la seguente composizione per litro:

Asparagina	gr.	1,00
Solfato di sodio	»	0,30
Fosfato acido di potassio . .	»	1,00
Solfato di magnesio . . .	»	0,20
Solfato ferroso	»	0,10
Cloruro di manganese. . .	»	0,10
Carbonato di calcio . . .	»	2,00
Cloruro di zinco	}	tracce.
Silicato di potassio. . . .	}	

(1) G. Ciamician, e C. Ravenna, *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali* (Memoria I). Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, serie 6ª, tomo 5°, pagg. 31 e 41 (1907-08).

L'esperienza si fece da principio con due soli palloni. Essa però diede risultati negativi perchè, pur non essendovi nel liquido traccie di fermentazione ammoniacale, dopo la germinazione, che avveniva in modo regolare, le giovani piantine morivano.

Si ripetè la prova con altri otto palloni, ma l'esito non fu dissimile dal precedente. Sembrava quindi che l'asparagina, pur non danneggiando in alcun modo la germinazione dei semi, non potesse servire come alimento azotato o, per lo meno, che non venisse assorbita per la via delle radici.

Tuttavia pensammo di ripetere l'esperienza partendo però, invece che dai semi, da piantine già sviluppate coltivate in terra. Quelle adoperate, raggiungevano l'altezza di dieci centimetri; esse venivano, appena tolte dal terreno, dopo aver loro recise le radici, poste in vasi contenenti acqua, affinchè organizzassero un nuovo sistema radicale in relazione coll'ambiente diverso. Dopo tre o quattro giorni, quando numerose e robuste radici si erano formate, le piantine venivano collocate in appositi recipienti per colture in soluzione acquosa, contenenti il liquido nutritivo della composizione data precedentemente. Per impedire la fermentazione dell'asparagina, siamo ricorsi, in questo caso, agli antisettici. Dopo una lunga serie di prove, adoperando acido salicilico, toluolo, solfato di rame, cloruro mercurico a diverse concentrazioni, abbiamo ottenuto i migliori risultati usando quest'ultimo antisettico alla dose dell'uno per cinquemila. La fermentazione ammoniacale, in tal modo, non si iniziava che dopo due giorni.

Le piante venivano dunque poste, dopo che avevano cacciate le nuove radici, nel liquido contenente la dose accennata di cloruro mercurico. Le soluzioni si rinnovavano ogni due giorni, non senza esserci assicurati, col reattivo di Nessler dell'assenza di ogni traccia di ammoniaca. Contemporaneamente altre piante, che avevano l'ufficio di testimoni, erano state poste, seguendo lo stesso metodo, in soluzione nutritiva della seguente composizione per litro:

$NaNO_3$	gr.	1,00
KH_2PO_4	»	1,00
$(NH_4)_2SO_4$ . . .	»	0,25
$MgSO_4$	»	0,20
$FeSO_4$.	»	0,10
$MnCl_3$	»	0,10
$CaCO_3$	»	2,00
$ZnCl_2$.	traccie	
K_4SiO_4		

Pure a questa fu aggiunto uno per cinquemila di sublimato per mettere i testimonî in condizioni, all'infuori della forma dell'alimento azotato, uguali e quelle delle piante in esame.

Ma neppure con questo secondo metodo si potè raggiungere l'intento desiderato. Dopo breve periodo, infatti (circa dieci giorni), le piante alle quali era somministrata l'asparagina, cominciarono ad ingiallire. Poichè i testimonî continuavano invece a vivere senza dar segno di sofferenza, ci sembrò che fosse avvalorata la supposizione fatta dianzi che il sorgo non potesse assorbire l'asparagina per le radici.

Falliti adunque i tentativi descritti, siamo ricorsi ad un metodo che fu già largamente usato e con successo, in altre ricerche (1); quello della inoculazione diretta della sostanza nel fusto.

Le piante venivano, a tal fine, tolte dal terreno e, tagliate le radici, messe in condizioni, mediante l'immersione del colletto nell'acqua, di organizzare rapidamente il nuovo sistema radicale e di esaurire, nello stesso tempo, buona parte dei nitrati immagazzinati; quindi si ponevano in una soluzione nutritiva priva di qualsiasi sostanza azotata contenente per litro:

$NaSO_4$	gr.	0,30
KH_2PO_4	»	1,00
$MgSO_4$	»	0,20
$FeSO_4$	»	0,10
$MnCl_3$	»	0,10
$CaCO_3$	»	2,00
$ZuCl^2$	}	traccie.
K_4SiO_4	}	

Ad alcune piante immerse in detta soluzione, veniva inoculata l'asparagina. A tal uopo, si praticava nel fusto una ferita longitudinale, immediatamente sopra il colletto; in essa veniva introdotta la sostanza da sperimentare finemente polverizzata; quindi si legava il fusto in corrispondenza alla ferita e si chiudeva con paraffina. Si fecero due inoculazioni per ogni pianta, la seconda a distanza di quindici giorni dalla prima, nella quantità di circa mezzo grammo per volta e per pianta. Gli individui inoculati continuarono a svilupparsi normalmente, non accennando alla minima sofferenza. Le analisi si fecero alla distanza di trenta, trentacinque o quaranta giorni dopo che erano state tolte dal terreno, mentre lo sviluppo rigoglioso ci lasciava supporre che le piante avrebbero compiuto regolarmente il ciclo vegetativo.

Era nostro desiderio, perchè i risultati fossero il più possibilmente confrontabili, di fornire anche ai testimoni l'azoto per inoculazione, ma sotto forma di nitrato sodico. I tentativi fatti a tal fine, però, fallirono perchè i soggetti inoculati col nitrato mostrarono subito di soffrire e si seccarono in pochi giorni. Abbiamo perciò dovuto scegliere, per il confronto, delle piante della stessa età e grandezza di quelle sperimentate per l'asparagina alcune

(1) G. Ciamician e C. Ravenna, loc. cit.; ibid. (Memoria II), serie 6ª, tomo 6°, pag. 109 (1908-09).

delle quali si ponevano, come quelle, in soluzione nutritiva, ma completa; altre venivano tolte direttamente dal terreno.

Per l'analisi, le piante venivano triturate e poste a macerare per ventiquattro ore a temperatura ambiente con circa ugual peso di acqua; il tutto si distillava quindi in corrente di vapore e si raccoglievano, su latte di magnesia, 250 cc. di liquido che si titolavano con nitrato d'argento decinormale, in presenza di alcune goccie di cromato di potassio.

I risultati ottenuti dall'analisi furono i seguenti:

Numero d'ordine	Piante con asparagina				Piante testimoni		
	Durata della esperienza in giorni	Peso in grammi	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN per cento	Peso in grammi	$AgNO_3 \frac{N}{10}$ c. c.	HCN per cento
1	30	124	6,5	0,0141	90	7,6	0,0228
2	30	180	9,4	0,0141	143	9,1	0,0172
3	35	129	5,5	0,0115	139	15,1	0,0293
4	35	220	7,3	0,0089	202	14,5	0,0194
5	35	138	4,7	0,0092	159	16,1	0,0273
6	35	184	6,8	0,0100	181	12,2	0,0182
7	40	72	2,0	0,0075			

La pianta della prova 7, per causa traumatica si seccò nella parte superiore e cacciò due nuovi getti. Non fu quindi possibile avere il testimone.

Dalle analisi esposte, appare dunque che nelle piante di sorgo a cui fu somministrata l'asparagina come alimento azotato, l'acido cianidrico ha subìto una forte diminuzione. Riteniamo che la sostanza inoculata sia stata utilizzata dalle piante perchè non ci sembra verosimile che abbiano potuto vivere per tanto tempo e con uno sviluppo realmente rigoglioso, a sole spese delle proprie riserve in nitrati.

Sembrerebbe perciò non priva di fondamento la supposizione fatta, che dai nitrati si giunga alle sostanze proteiche per gli stadî intermedî, prima dell'acido cianidrico, poi delle sostanze amidate. Si avrebbe quindi una nuova prova che l'acido cianidrico rappresenti realmente il primo composto organico che si origina nella sintesi delle sostanze azotate.

A conferma dei risultati ottenuti insisteremo però su tali ricerche mediante esperienze su più larga scala e non sembra impossibile che si possa giungere ad ottenere del tutto prive o quasi di acido cianidrico, piante normalmente cianogenetiche.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (1). Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

X. — Influenza dell'acido cloridrico e della soda caustica sulla velocità di coagulazione della lente cristallina.

I.

Compiendosi in questo laboratorio ricerche sulla imbibizione e sulle alterazioni della trasparenza della lente cristallina in soluzioni variamente concentrate di acidi e di alcali, per consiglio del prof. Bottazzi ho studiato l'influenza che queste sostanze esercitano sulla coagulazione termica della lente, sembrando ciò importante dal punto di vista della chimica generale dei colloidi organizzati.

Varie ricerche, infatti, sono state eseguite in questi ultimi tempi sulla influenza che diversi elettroliti esercitano sul processo di coagulazione dei colloidi in soluzione, sia anorganici che organici; ma l'estensione di questo genere d'indagini ai colloidi organizzati è appena all'inizio.

La lente cristallina, si presta benissimo a tali ricerche, sia per la sua conformazione anatomica, sia perchè si può prendere il suo opacamento come indice della coagulazione delle proteine che la costituiscono. E rimandando, senz'altro, per tutto clò che si riferisce alla costituzione chimica e chimico-fisica della lente, agli studî di Bottazzi e di Scalinci (2), espongo brevemente i risultati dei miei esperimenti.

Per fare ricerche precise e comparabili fra loro, due erano le vie che potevo scegliere: o cercare la temperatura alla quale la coagulazione avviene in un determinato tempo, oppure operare a temperatura costante, e tener conto, anzichè della temperatura a cui si forma il coagulo, del tempo necessario perchè a quella data temperatura costante il coagulo si formi.

Preferii questa seconda via, perchè più facile a realizzare in pratica, e scelsi la temperatura di 65° C., come quella alla quale il cristallino normale impiega, per coagulare, un tempo tale (circa 30′), che permette di apprezzare anche mediocri variazioni, senza aumento o diminuzione eccessiva della durata d'osservazione.

II.

Il metodo seguìto negli esperimenti è il seguente:

S'introduce la soluzione con cui si vuole sperimentare in un grosso tubo da saggio, il cui fondo è diviso in due sezioni eguali da una lastrina di vetro alta due centimetri, e che vien chiuso superiormente con un tappo di caoutchouc, per il quale passa un termometro, il cui bulbo pesca nella soluzione.

Questo tubo, fissato ad un sostegno mediante una morsa, viene immerso per tre quarti della sua altezza in un grande bicchiere di vetro di Jena, pieno d'acqua, che viene

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVII, serie 5ª, pag. 305, 4 ottobre 1908.

riscaldata con una lampada Bunsen. Nello stesso bichiere sono immersi un termoregolatore a toluolo tipo Ostwald, che mantiene costante la temperatura del bagno per tutta la durata dell'osservazione, e un agitatore ad elica mosso da un motorino elettrico che mantiene egualmente distribuito il calore nella massa dell'acqua. Si attende che la soluzione raggiunga la temperatura prescelta; si prepara la lente cristallina, liberandola per quanto è possibile dai brandelli della zonula che ad essa restano aderenti, ponendo la massima cura a non ledere la capsula; si apre rapidamente il tubo, vi si lascia cadere la lente, e si richiude di nuovo.

La lente cade al fondo del tubo, e propriamente in uno dei due settori (l'anteriore) in cui esso è diviso, settore che, per essere abbastanza stretto (circa 8 mm.), non le permette altra posizione se non la verticale; sicchè essa viene a poggiare coll'equatore sul fondo del tubo, mentre una delle sue facce, e propriamente l'anteriore, è rivolta verso l'osservatore, e l'altra, la posteriore, è rivolta verso la lastrina di vetro. L'immersione della lente nel liquido rappresenta l'inizio dell'esperimento. Occorreva però adottare un criterio per stabilire il momento dell'avvenuta completa coagulazione.

Pensai da principio di tener conto della prima comparsa d'una opalescenza, ma dovetti abbandonare questo criterio, sia perchè molto fallace, sia perchè io adoperai qualche volta soluzioni che per sè sole erano capaci di opacare lievemente il cristallino. E allora deliberai di scegliere come segno della completa coagulazione la completa opacità del cristallino. Solo quando esso si mostrava come una massa uniforme bianca, che osservata sotto qualsiasi angolo visuale (le osservazioni venivano fatte innanzi a una finestra) non lasciava passare affatto la luce, l'esperienza si riteneva finita.

Non credo con ciò di aver eliminato ogni errore d'apprezzamento, errore del resto inevitabile dal momento che è inevitabile nel mio caso un apprezzamento soggettivo del fenomeno, ma solo d'avere questo errore ridotto al minimo possibile.

Adoperai sempre lenti cristalline di occhi di pecore ammazzate nella stessa giornata: l'intervallo fra la morte dell'animale e l'osservazione variò da un minimo di due a un massimo di sei ore, variazione questa che, se pure influisce sul fenomeno in esame, influisce certamente assai poco.

III.

A) *Esperimenti con soluzioni di* Na Cl.

Ho fatto varî esperimenti sulla velocità di coagulazione della lente immersa in 10 cmc. di soluzione di Na Cl 0,154 *n* (= 0,9 %); ma, come si vede dall'annessa tabella (tabella I), mai, o quasi mai, trovai valori eguali fra loro, perchè quasi mai mi fu dato di sperimentare su due lenti dello stesso peso. Cosicchè, anche di questo altro fattore, di massima importanza, ho dovuto poi tener conto, nell'apprezzamento dei risultati. Che la velocità di coagulazione di un blocco di sostanza proteica, come può essere considerata la lente, varii col variare della sua massa, era prevedibile, ed è naturale; ma esiste un rapporto fra la velocità di coagulazione e la massa della lente, e di che natura esso è?

Un semplice sguardo alla tabella mostra subito come, con l'aumentare del peso della lente, diminuisca la velocità di coagulazione, ma un rapporto fra queste due quantità non esiste. Se si calcola, in base al primo esperimento, il tempo necessario perchè un milligrammo di lente coaguli, negli

esperimenti successivi si trova che questo tempo, coll'aumentare del peso della lente, va mano mano diminuendo. In altre parole, coll'aumentare del peso della lente, aumenta pure il tempo necessario perchè essa coaguli, ma il tempo aumenta proporzionalmente meno del peso, cosicchè il rapporto fra questi due valori va mano mano crescendo. Escluso questo rapporto diretto fra peso della lente e velocità di coagulazione, pensai che un rapporto potesse sussistere, anzichè col peso, colla supreficie della lente, e il calcolo ha pienamente giustificato la mia induzione.

TABELLA I.

Velocità di coagulazione della lente cristallina immersa in soluzione 0,9 % di Na Cl alla temperatura di 65° C.

P Peso della lente in grammi	t Tempo necessario per la coagulazione in minuti primi
0,5208	35′
0,7130	42′
0,7143	43′
0,7400	44′
0,7692	45′

Il rapporto fra la superficie della lente (1) e il tempo che essa impiega a coagulare, considerato per la stessa soluzione, può ritenersi una costante.

Nella tabella II, sono riuniti i valori di questa costante, che chiamerò V per la soluzione 0,154 n di cloruro di sodio.

(1) Espongo qui il calcolo che mi ha servito per conoscere la superficie della lente. Essendo: P = peso della lente, p = peso specifico, V = volume, S = superficie, r = raggio della lente considerata come una sfera, si ha:

$$V = \frac{P}{p} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4\pi r^2 \cdot \frac{r}{3} = S\frac{r}{3}$$

$$S = \frac{P}{p} \cdot \frac{3}{r}\text{; e poichè è } r = \sqrt[3]{\frac{P}{p} \cdot \frac{3}{4\pi}}\text{, si ha}$$

$$S = \frac{P}{p} \cdot \frac{3}{\sqrt[3]{\frac{P}{p} \cdot \frac{3}{4\pi}}} = \frac{3P}{\sqrt[3]{p^2 P \cdot \frac{3}{4\pi}}} = K \cdot \frac{P}{\sqrt[3]{p}} = K \sqrt[3]{P^2}\text{,}$$

dove K rappresenta un valore costante e cioè $\frac{3}{\sqrt[3]{p^2 \cdot \frac{3}{4\pi}}}$ che abbiamo trascurato. S'intende perciò che i valori di S non esprimono esattamente la superficie assoluta, bensì valori ad essa proporzionali; ma per la valutazione teorica dei fenomeni osservati, questi valori sono più che sufficienti.

TABELLA II.

VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLA LENTE CRISTALLINA IN SOLUZIONE DI NaCl.

P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario alla coagulazione	$\frac{S}{t}$ Rapporto fra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t}$ o velocità di coagulazione
0,5208	0,6532	35′	0,0186	
0,7133	0,7982	42′	0,0190	
0,7143	0,7989	43′	0,0185	0,0186
0,7403	0,8181	44′	0,0185	
0,7693	0,8375	45′	0,0186	

Nel calcolo, ho considerata la lente cristallina come una sfera, il che è certamente inesatto, e ho ritenuto il peso specifico eguale per tutte le lenti, il che è per lo meno arbitrario, e ciò forse contribuisce in parte a dare quelle piccole variazioni che si notano nei valori di V. Ma se si pensa all'errore inevitabile dello apprezzamento soggettivo della coagulazione, per cui dovetti assolutamente rinunziare a valutare ogni frazione di minuto primo, si comprende benissimo come sarebbe stato inutile sofisticare sul dividendo, non potendo essere egualmente preciso nell'indicare il divisore. Questo però mi sembra di poter assolutamente affermare che, *coeteris paribus, la velocità di coagulazione è una funzione della superficie*, e ciò ha anche la sua importanza nel nostro caso e in casi analoghi, quando cioè si studia la velocità di coagulazione non su liquidi, ma su organi di cui non si può a piacere regolare il peso e la forma, perchè rende paragonabili fra di loro osservazioni che altrimenti resterebbero isolate, Inoltre questo rapporto costante tra la superficie della lente e il tempo che essa impiega a coagulare, non rappresenta altro che la estensione di superficie (ci si passi l'espressione) che coagula nell'unità di tempo (m'): perciò lo si può considerare come la vera espressione della velocità di coagulazione, a quel modo stesso che assumiamo lo spazio percorso da un mobile nell'unità di tempo essere la velocità del medesimo.

B) *Esperimenti con soluzioni di* NaOH.

In questi esperimenti la lente venne sempre immersa in 9 cmc. di soluzione 0,9 % di NaCl, a cui si aggiungeva un cmc. di soluzione di NaOH

variamente concentrata, e propriamente da un massimo di soluzione 1 n, a un minimo di soluzione 0,01 n, cosicchè la concentrazione reale della NaOH varia da 0,1 a 0,001 n.

Anche qui il peso della lente variò, in limiti anche più ampî che negli esperimenti fatti col solo NaCl.

Per la soluzione 0,001 n, per esempio, i pesi variarono da gr. 0,3743 a gr. 0,7703 (più del doppio cioè), e i rispettivi tempi di coagulazione andarono da 27′ a 42′: il rapporto fra le superficie delle lenti e il tempo, dà una costanza veramente sorprendente quando si pensi che l'errore è inferiore all'1 %. Esaminando nella tabella III i valori di V (oppure quelli di t, che è perfettamente lo stesso, purchè si badi di confrontare questo valore solo per quelle lenti che hanno un peso uguale, o quasi), si vede che *essi vanno diminuendo man mano che la concentrazione della soda cresce, il che vuol dire che la velocità di coagulazione diminuisce.*

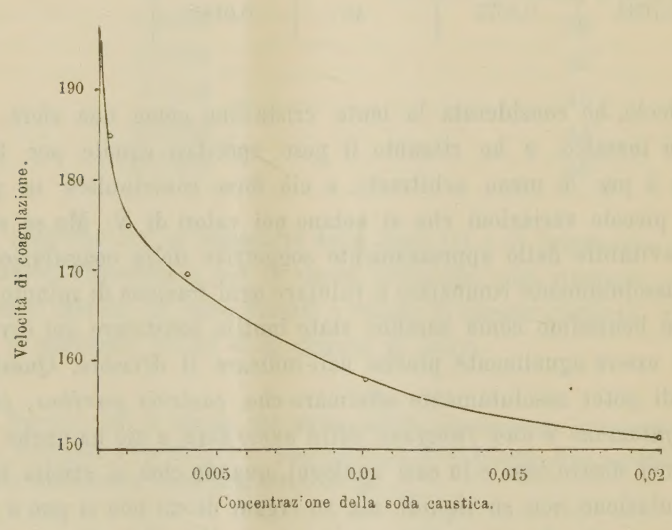


Fig. 1.

A rendere più chiaro il modo di comportarsi della soda, ho messo in grafica (fig. 1) i valori esprimenti la velocità di coagulazione nelle varie concentrazioni, escludendo solo per comodità di rappresentazione (da questa, come dalle successive grafiche), i valori della velocità alla concentrazione 0,05 e 0,1 n, i quali del resto non sposterebbero per nulla l'andamento generale del fenomeno. Sull'asse delle ascisse sono segnate le concentrazioni della soda, su quello delle ordinate le velocità di coagulazione.

TABELLA III.

INFLUENZA DELLA SODA CAUSTICA SULLA VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLA LENTE CRISTALLINA.

NaHO Concentrazione della soda nel liq.	P Peso della lente	S Superficie della lente	t Tempo necessario per la coagul.	$\frac{S}{t}$ Rapporto fra la superficie e il tempo	V Valore medio del rapporto $\frac{S}{t}$ velocità di coagulazione
$\frac{N}{1000}$	0,3743	0,5192	27′	0,0192	0,0196
	0,4923	0,6233	33′	0,0189	
	0,5723	0,6892	35′	0,0197	
	0,7123	0,7956	40′	0,0199	
	0,7463	0,8226	42′	0,0197	
	0,7703	0,8403	42′	0,0200	
$\frac{N}{750}$	0,6933	0,7830	42′	0,0186	0,0186
$\frac{N}{500}$	0,6803	0,7739	44′	0,0175	0,0175
$\frac{N}{250}$	0,7123	0,7975	47′	0,0169	0,0169
$\frac{N}{100}$	0,6503	0,7504	50′	0,0150	0,0158
	0,7473	0,8233	51′	0,0161	
	0,7807	0,8500	52′	0,0163	
$\frac{N}{50}$	0,7570	0,8307	55′	0,0151	0,0151
$\frac{N}{20}$	0,7823	0,8487	57′	0,0148	0,0148
$\frac{N}{10}$	0,3883	0,5320	40′	0,0134	0,0134
	0,6953	0,7847	60′	0,0134	
	0,7173	0,8011	61′	0,0134	

L'andamento della curva, che riunisce i valori della velocità alle varie concentrazioni, mostra come la velocità diminuisce non proporzionatamente all'aumento di concentrazione dell'alcali, ma sempre meno; cosicchè, mentre per una concentrazione doppia della minima la velocità cade da 196 a 175, per una concentrazione doppia di quella non cade che da 175 a 169.

La curva però tende a formare con l'asse delle ascisse un angolo sempre più piccolo: essa rassomiglia cioè ad una curva logaritmica, il che starebbe appunto a dimostrare che velocità di coagulazione e concentrazione dell'alcali sono l'una funzione dell'altra; ma non sono inversamente proporzionali, perchè mentre l'una diminuisce come una progressione aritmetica, l'altra

cresce come una progressione geometrica. Cosicchè bisogna ammettere che aumentando sempre la concentrazione della soda, si debba giungere ad un punto in cui la velocità di coagulazione sia praticamente insuscettibile di ulteriore diminuzione, se pure, a tale concentrazione dell'alcali, la velocità di coagulazione non sia già così piccola da potersi riguardare la lente stessa come praticamente incoagulabile. Ma a queste concentrazioni alte di soda (e ciò sia detto anche per l'acido cloridrico) con la lente non è possibile sperimentare, perchè già la soluzione 0,1 *n* è sufficiente a produrre la rottura della capsula e un inizio di disfacimento della sostanza stessa della lente. E qui mi sembra opportuno far notare un fatto singolare.

L'imbibizione della lente negli alcali e negli acidi non aumenta e non diminuisce col diminuire e aumentare della pressione osmotica della soluzione in cui essa è immersa.

Difatti, negli esperimenti con gli acidi e con gli alcali, la concentrazione totale della soluzione variò da un minimo di 0,139 (aggiunta di 1 cm³ di sol. 0,01 *n* di acido o di alcali) a un massimo di 0,238 *n* (aggiunta di 1 cm³ di sol., 1 *n*): ebbene l'imbibizione fu massima nella soluzione 0,238 *n*, soluzione certamente ipertonica rispetto alla lente, minima nella soluzione 0,148, raggiunse un valore intermedio nella soluzione 0,139 *n*. Ciò risulta chiaramente dai valori qui sotto riportati e che rappresentano la media dello aumento percentuale di peso della lente sùbito dopo la coagulazione in soluzione di Na Cl e in soluzione 0,1, 0,01 e 0,001 *n* di alcali e di acido.

AUMENTO IN PESO DELLA LENTE.

In soluzione di NaCl 0,154*n*	In soluzione di NaHO		In soluzione di HCl	
—	0,1*n*	= rottura della capsula	0,1*n*	0,12 %
0,032 %	0,01*n*	= 0,033 %	0,01*n*	0,035 %
—	0,001*n*	= 0,041 %	0,001*n*	0,033 %

Non riporto qui i valori dell'aumento di peso nelle altre concentrazioni, pèrchè ciò non entra nello scopo del mio lavoro (1); ho però voluto accennare al fatto, solo perchè esso valga a giustificarmi dall'accusa che mi potrebbe essere fatta, di avere cioè introdotta un'altra variante nei miei esperimenti, quella cioè della concentrazione totale della soluzione. Poichè nei fenomeni di imbibizione della lente in liquidi acidi e alcalini, la concentrazione totale della soluzione, entro i limiti di concentrazione da me sperimentati, ha una importanza trascurabile di fronte all'azione stessa dell'alcali e dell'acido, non valeva la pena di mantenere costante la concentrazione totale della soluzione, quando poi ciò non si poteva ottenere, e soltanto approssimativamente, che in un sol modo, vale a dire variando la concentrazione parziale del cloruro di sodio.

(1) Ricerche sistematiche sull'imbibizione della lente cristallina in acidi e alcali sono state compiute in questo Istituto dai prof. Bottazzi e Scalinci: i risultati saranno fra breve pubblicati.

E. M.